



BIOR

PĀRTIKAS DROŠĪBAS, DZĪVNIEKU VESELĪBAS
UN VIDES ZINĀTNISKAIS INSTITŪTS

DIOKSĪNU UN POLIHLORDIFENILU PIESĀRŅOJUMA LĪMEŅA NOTEIKŠANA LATVIJAS DZĪVNIEKU IZCELSMES PRODUKTOS

Izpildītājs:

Pārtikas drošības, dzīvnieku veselības
un vides zinātniskais institūts "BIOR"

RĪGA
2023

SATURA RĀDĪTĀJS

1. Darba uzdevumi	3
2. Ievads.....	4
3. Polihlorēto dibenzo-p-dioksīnu un dibenzofurānu (PHDD/F) un dioksīniem līdzīgo polihlorēto bifenilu (DL-PHB) rašanās avoti	6
4. Toksiskuma ekvivalences faktori (TEF) un to vērtību nozīme izvērtējot PHDD/F un PHB piesārņojumu pārtikā	10
5. Pēdējie toksikoloģijas sasniegumi, izvērtējot PHDD/F un DL-PHB toksicitāti	14
6. EFSA zinātniskais viedoklis (2018) "Riski dzīvnieku un cilvēku veselībai saistībā ar dioksīnu un dioksīniem līdzīgo PHB klātbūtni barībā un pārtikā"	18
7. Mērķa pētījuma programma pārtikas produktiem Latvijas tirgū	19
8. Paraugu ņemšana	21
9. Izmantotā analītiskā metode.....	23
10. Rezultāti un to izvērtējums.....	388
11. Secinājumi	53

1. Darba uzdevumi

2018. gadā Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde (EFSA) publicēja savu pirmo visaptverošo riska novērtējumu attiecībā uz dioksīniem un dioksīniem līdzīgiem PHB pārtikā un barībā, septiņas reizes samazinot pieļaujamo nedēļas devu (TWI), pamatojoties uz jauniem toksikoloģijas datiem un norādot uz veselības problēmām, ko rada jaunā TWI pārsniegšana visā ES populācijā. Tādējādi, nākotnē ir paredzētas EK Regulas 2023/915 izmaiņas un dioksīnu satura maksimālo pieļaujamo normu samazinājums. Līdz ar to Latvijai ir nepieciešams veikt pētījumu, lai savāktu pēdējos datus par vietējās produkcijas atbilstību Eiropas Savienības normām.

Šī projekta uzdevums ir veikt dioksīnu un polihlordifenilu daudzuma noteikšanu Latvijas dzīvnieku izcelsmes produktos (svaigpienā, cūkgaļā, olās, Baltijas jūras zivīs un to produktos) (kopā vismaz 45 paraugi), apkopot un izvērtēt iegūtos rezultātus, nosūtīt datus EFSA un sniegt priekšlikumus Latvijas nacionālajai pozīcijai par plānotajām izmaiņām ES normatīvajos aktos par dioksīniem un polihlordifeniliem.

Pētījumam ir izmantota gāzu hromatogrāfijas – augstas izšķirtspējas masspektrometrijas apstiprinoša analītiskā metode, kas atbilst Komisijas Regulas (ES) 2017/644 prasībām par dioksīnu un dioksīniem līdzīgo PHB selektīvo un jutīgo noteikšanu pārtikā. Metode ir validēta un akreditēta Latvijas Nacionālajā akreditācijas birojā LATAK saskaņā ar ISO 17025 prasībām.

2. Ievads

Attīstoties ķīmiskajai rūpniecībai 20. gadsimtā, tika izstrādāti un plaši pielietoti dažādi aromātiskas dabas halogenētie ķīmiskie savienojumi, piemēram, polihlorētie bifenili izolatoru šķidrums elektriskajās iekārtās, halogenētie insekticīdi ražas pasargāšanai no kukaiņiem un polibromētie difenilēteri (PBDE) kā liesmas slāpētāji, kurus pievieno polimēriem, lai samazinātu ugunsgrēku risku. Viens no galvenajiem šo savienojumu izstrādāšanas nolūkiem bija iegūt stabilus materiālus un ilgstoši izmantojamus materiālus. Tomēr ķīmiskā stabilitāte vienlaikus ir arī šo savienojumu būtisks trūkums, padarot tos noturīgus apkārtējā vidē ar tieksmi bioakumulēties dzīvajos organismos. Šo vielu stabilitātes dēļ novēroja to koncentrācijas paaugstināšanos apkārtējā vidē, un drīz vien tika pierādīts, ka to iedarbība negatīvi ietekmē savvaļas dzīvniekus, it īpaši augstākajās trofiskajās ķēdēs. Sakarā ar nelabvēlīgajām ekoloģiskajām īpašībām un ar to saistītiem riskiem, šo noturīgo organisko piesārņotāju (NOP) ražošana tika pakāpeniski pārtraukta, un to nonākšana vidē tika samazināta, optimizējot ražošanas procesus un ieviešot likumdošanas prasības. Tomēr, neskatoties uz to, ka vairuma NOP ražošana tika pārtraukta jau pirms 20 gadiem, joprojām apkārtējā vidē novēro to koncentrācijas, līdz ar to šo piesārņojumu nosauca par "mantojuma piesārņojumu". Antropogēnās ietekmes rezultātā Baltijas jūras reģions ir piesārņots ar NOP.

Vislielākā toksikoloģiskā nozīme ir PHDD/F un DL-PHB savienojumiem (kurus kopā parasti sauc par dioksīniem). PHDD/F ir hlorēto triciklisko aromātisko ēteru grupa un šie savienojumi ir līdzīgi pēc savām ķīmiskajām un fizikālajām īpašībām. Attiecīgi hlora atomu skaits molekulā ir no 1 līdz 8 un kopā šo savienojumu skaits ir 209 (75 polihlorēti dibenzo-p-dioksīni un 135 polihlorēti dibenzofurāni). Starp šo savienojumu grupu vistoksiskākais savienojums ir 2,3,7,8-tetrahlordibenzo-p-dioksīns (2,3,7,8-THDD, THDD vai dioksīns), kuram hlora atomi atrodas 2., 3., 7. un 8. pozīcijās. Ņemot vērā dioksīnu fizikāli ķīmiskas īpašības, tie akumulējas dzīvo organismu taukaudos. Savukārt ūdens biota (tajā skaitā zivis) spēj īpaši stipri uzkrāt šos piesārņotājus un biomagnificēties barības ķēdēs. Dioksīni ir zināmi kā teratogēni, mutagēni un kancerogēni un tiem piemīt vairāki toksicitātes mehānismi. Līdz ar to Pasaules veselības organizācija ir izstrādājusi metodi dioksīnu toksiskuma salīdzināšanai un unifikācijai. Dioksīnu toksiskumu novērtē attiecībā pret vistoksiskākā pārstāvja 2,3,7,8-THDD saskaņā ar pieeju, ko sauc par toksiskā ekvivalenta sistēmu. Saskaņā ar šo sistēmu, 2,3,7,8-THDD toksiskums pielīdzināts vienai vienībai, savukārt pārējo dioksīnu koncentrācijas reizina ar

toksiskuma ekvivalences faktora (TEF) koeficientiem, kas raksturo šo savienojumu toksiskumu attiecībā pret 2,3,7,8-THDD. Šādā veidā iegūst toksiskuma ekvivalentu (TEK), kas raksturo objekta kopējo toksicitāti, kas ir saistīta ar dioksīniem līdzīgo savienojumu klātbūtni. Piemēram, ja kāda dioksīnu pārstāvja koncentrācija ir 200 pg/g un toksiskums attiecībā pret 2,3,7,8-THDD ir 1/100 (TEF faktors 0,01), tad šīs vielas toksiskuma ekvivalents paraugā ir 2 pg TEK/g (200 x 0.01 = 2). Visu ekvivalentu summa dod kopējo parauga TEK, ko matemātiski apraksta ar vienādojumu:

$$TEK = \sum_{n=1}^k C_n \times TEF_n$$

kur: *TEK* – toksiskuma ekvivalents;

C_n – atsevišķa savienojuma koncentrācija paraugā;

TEF_n – atsevišķajam savienojumam atbilstošā TEF vērtība;

PHDD/F molekulās hlora atomi ir pievienoti struktūrai jebkurā no 8 aizvietošanas vietām, vietās no 1 līdz 4 un no 6 līdz 9. PHDD/F komponentu toksiskums ir stipri atkarīgs no hlora atomu skaita un vietas ciklā, savukārt PHDD/F pārstāvji, kuriem hlora aizvietošana atrodas 2., 3., 7., un 8. pozīcijā, demonstrē visaugstāko toksiskumu un spēju bioakumulēties un tiem tiek pieskaitītas TEF vērtības, kas raksturo to toksicitātes nozīmīgumu.

Cita NOP grupa, kuru pārstāvji demonstrē dioksīniem līdzīgo toksicitātes mehānismu un īpašības ir PHB. Runājot par šo grupu jāatzīmē, ka no 209 eksistējošiem pārstāvjiem tikai 12 savienojumiem piešķir toksikoloģiski īpaši nozīmīgu statusu un, tādējādi, piešķir arī TEF vērtības. Šos PHB pārstāvjus parasti sauc par "dioksīniem līdzīgiem" PHB (DL-PHB) un tiem pieskaita PHB savienojumus ar sekojošiem numuriem pēc "BZ" nomenklatūras: PHB# 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 un 189. No DL-PHB grupas īpašu toksicitāti demonstrē pārstāvji, kuru molekulā *orto*-vieta nav aizvietota ar hlora atomiem (t.s., *ne-orto* PHB). DL-PHB fizikāli ķīmiskas īpašības ir līdzīgās dioksīniem un tie stipri akumulējas dzīvo organismu taukaudos, ieskaitot cilvēkus un ir zināmi kā teratogēni, mutagēni un kancerogēni. Toksikoloģijas ziņā vairumam DL-PHB pārstāvju toksicitāte ir stipri zemāka nekā dioksīniem un to TEF variē robežās no 0.00003 līdz 0.1 toksiskākām *ne-orto* PHB#126. Tomēr DL-PHB tipiskās

koncentrācijas apkārtējā vidē ir tūkstošiem reizēs augstākas par PHDD/F koncentrācijām un tādējādi to kopēja toksicitāte ir salīdzināma ar dioksīniem veidoto toksicitāti.

3. Dioksīniem līdzīgo savienojumu rašanās avoti

3.1. PHDD/F

Ņemot vērā to, ka pirms industrializācijas progresa PHDD/F savienojumu galvenie rašanas avoti bija dabiskā oksidēšanās un ģeoloģiskie procesi, to koncentrācijas dabā bija trīs reizes zemāka nekā pašreiz. Savukārt 20. gadsimtā stipras industriālās attīstības dēļ to koncentrācijas apkārtējā vidē strauji pieauga, sasniedzot savus maksimumus 20. gadsimta 70. un 80. gados. Savukārt laboratorijā PHDD/F, kā mērķa savienojumi, pirmo reizi tika sintezēti 1872. gadā. Šobrīd dažādas dioksīnu koncentrācijas atrodamas visu cilvēku organismos. Kā likums lielākas koncentrācijas ir atrodamas cilvēkiem, kuri dzīvo tuvu rūpnieciskajiem rajoniem, kā arī to koncentrācijas ir augstākas pieaugušiem cilvēkiem, jo šie savienojumi ir stipri lipofili un bioakumulējošies organismā grūti izvadāmi. THDD ir plaši pazīstams kā piesārņotājs no *Agent Orange* herbicīda, kas plaši tika lietots Vjetnamas karā un šīs reģions joprojām ir stipri piesārņots ar PHDD/F. Vēlāk tika detektēts stipri paaugstināts dioksīnu fons pilsētās, kur notika industriālas avārijas halogēnsaturošo savienojumu ražošanas uzņēmumos, piem., *Times Beach*, Misūri štātā, *Love Canal*, Ņujorkā un Seveso, Itālijā. 2000. gada 24. novembrī Eiropas Pārtikas komiteja un Dzīvnieku barības zinātniskā komiteja publicēja atskaiti par pārtikas produktu un lopbarības piesārņojumu ar dioksīniem un dioksīniem līdzīgiem polihlorbifeniliem. Saskaņā ar šo atskaiti gan audzētajās zivīs, gan arī zivīs no Baltijas jūras un daudzām Rietumeiropas upēm regulāri konstatē paaugstinātu dioksīniem līdzīgo savienojumu saturu. Var atzīmēt to, ka zivju eļļā un zivju miltos dioksīnu koncentrācija ir visaugstākā. Zivju eļļa un zivju milti no Eiropas reģiona satur līdz pat 8 reizēm vairāk dioksīnu nekā līdzīgie produkti no rajoniem ar vāji attīstītu rūpniecību, piemēram, no Dienvidamerikas. Dioksīnu saturs zivju miltos un zivju eļļā ir 10 reizes augstāks nekā gaļā un olās. Savukārt zivju miltus izmanto kā barības sastāvdaļu zivju audzētavās, cūku un putnu fermās. Bioakumulācijas un biomagnifikācijas rezultātā dioksīniem līdzīgo savienojumu piesārņojums no zivīm pāriet citā pārtikas produkcijā, kas rāda riskus cilvēkiem. Ņemot vērā dioksīniem līdzīgo savienojumu fizikāli-ķīmiskas īpašības (piem., lipofilitāte), cilvēks dioksīnus galvenokārt uzņem, lietojot

pārtikas produktus, īpaši gaļas, zivju, olu un piena produktus. Paaugstinātās koncentrācijās dioksīni cilvēka organismā izraisa virkni negatīvu izmaiņu, piemēram, imūnsistēmas un attīstības traucējumus un reproduktīvās sistēmas bojājumus. Saskaņā ar pēdējiem pētījumiem industriāli attīstītajos rajonos dioksīnu koncentrācija cilvēku organismā jau ir tuva līmenim, kas var izraisīt negatīvus efektus. Tātad nepieciešams pēc iespējas samazināt dioksīniem līdzīgo savienojumu ekspozīciju cilvēkiem.

Galvenie fakti par dioksīnu un PHB toksiskumu ir:

- zivīm, putniem un cilvēkiem embrionālā attīstība ir ļoti jutīga pret dioksīniem līdzīgo savienojumu toksisko iedarbību. Tā var radīt negatīvus blakusefektus kā orgānu disfunkcija, centrālās nervu sistēmas bojājumi, augšanas tempu samazināšanās un pat embrija nāvi;
- cilvēkiem, kas vairāk ir pakļauti dioksīniem līdzīgo savienojumu iedarbībai (piemēram, tie, kas uzturā lieto vairāk zivju, vai tie, kas strādā rūpnīcā, kur ražošanas procesā kā blakusprodukti var rasties dioksīni), ir paaugstināts negatīvu efektu risks, kas sevī ietver imūnsistēmas bojājumus, spermatozoīdu skaita samazināšanos, ļaundabīgo audzēju rašanos;
- pat niecīgas dioksīnu koncentrācijas, kas ilgstoši iedarbojas uz kādu orgānu, var izraisīt negatīvus efektus (piem., ļaundabīgie audzēji);
- rūpnieciski attīstītās valstīs dioksīnu klātbūtne ir novērota arī mātes pienā, līdz ar to dioksīnu iedarbībai tiek pakļauti zīdaiņi. Turklāt mātes pienā ir novērota arī polihlorbifenilu klātbūtne, kas palielina kopīgo dioksīnu toksisko iedarbību uz cilvēka organismu;
- pētījumi liecina, ka dioksīni izraisa kancerogēnas saslimšanas. Tiek uzskatīts, ka dioksīnu fona koncentrācija izraisa līdz 10 saslimšanas gadījumiem uz 10 000 cilvēkiem.

3.2. DL-PHB

Polihlorētie dibenzo-*p*-dioksīni un dibenzofurāni ir blakusprodukti daudzos rūpnieciskajos procesos, kuros izmanto hloru vai hloru saturošus savienojumus. Galvenie apkārtējās vides un rūpniecības procesi, kuru rezultātā veidojas dioksīni, ir:

- atkritumu sadedzināšana;
- gāzveida hlorā ražošana;
- hlorēto organisko šķīdinātāju ražošana (trihloroetāns, tetrahloretilēns, tetrahlorogleklis, metilēnhlorīds);
- balināšanas procesi papīra rūpniecībā;
- polivinilhlorīda ražošana un utilizēšana;
- metalurģiskie procesi;
- ūdens un notekūdeņu dezinficēšana ar hloru palīdzību;
- hloru saturošo pesticīdu izmantošana termiskos procesos (koksnes apstrāde u.c.);
- cementa ražošanas atkritumi;
- automobiļu izplūdes gāzes;
- ugunsgrēki ķīmiskajās rūpnīcās un noliktavās;
- mežu ugunsgrēki;
- vulkānu izvirdumi.

Atšķirībā no PHDD/F, kas netiek ražoti speciāli, radniecīgiem savienojumiem polihlorētiem bifenīliem pirms 30 gadiem bija augsta rūpnieciska nozīme un tie tika plaši lietoti vairākās nozarēs:

- transformatoru eļļu ražošanā;
- koksnes apstrāde;
- liesmas slāpētāju sastāvā;
- speciālo krāsu ražošanā;
- koksnes un betona apstrādē.

PHB maisījumi tika ražoti un lietoti lielos daudzumos. Ņemot vērā to, ka šie komerciālie maisījumi tika lietoti kā piedevas, kas nebija ķīmiski saistītās ar materiāliem, PHB savienojumi viegli migrē apkārtējā vidē, un pašlaik tie ir visur esošie piesārņotāji. Gan PHDD/F, gan PHB savienojumi ir ļoti stabili, un, nonākot apkārtējā vidē un bioakumulējoties dzīvajos organismos, tie saglabājas un izraisa negatīvos efektus. PHB savienojumu toksiskums ir stipri zemāks par PHDD/F, tomēr to koncentrācija apkārtējā vidē ir stipri augstāka un to toksikoloģisks potenciāls ir salīdzināms ar PHDD/F.

4. Toksiskuma ekvivalences faktori (TEF) un to vērtību nozīme, izvērtējot PHDD/F un PHB piesārņojumu pārtikā

Sakarā ar nepieciešamību novērtēt risku no kompleksiem dioksīniem līdzīgo savienojumu maisījumiem, kas tipiski atrodas analizējamajos objektos, ir izstrādāta pieeja, saskaņā ar kuru individuāliem savienojumiem piešķir toksiskuma ekvivalences koeficienta (TEF) faktoru, kas raksturo vielas relatīvo toksicitātes potenciālu salīdzinājumā ar 2,3,7,8-TCDD toksicitāti. Šobrīd no 418 PHDD un PHB pārstāvjiem TEF piešķirts 29 savienojumiem (17 PDHH/F un 12 DL-PHB). Katram toksikoloģiski nozīmīgam pārstāvim tiek piešķirts TEF no 0,00003 līdz 1, kas raksturo to toksicitāti salīdzinājumā ar 2,3,7,8-THDD, kam piešķirts TEF 1. Analizējama objekta kopējā toksiskā ekvivalence (TEK) ir katra savienojuma TEF svērtās koncentrācijas summa. Analizējot pārtikas produktus saskaņā ar Eiropas Savienības likumdošanu, ņemot vērā 29 PHDD/F un PHB komponentu toksikoloģisko nozīmīgumu, kopējais parauga TEK tiek raksturots ar vienādojumu:

$$TEK = \sum (C_{PHDD} \times TEF_{PHDD}) + \sum (C_{PHDF} \times TEF_{PHDF}) \\ + \sum (C_{DL-PHB} \times TEF_{DL-PHB})$$

kur: *TEK* – toksiskuma ekvivalents;

C – PHDD/F vai PHB komponenta koncentrācija paraugā;

TEF – PHDD/F vai PHB komponenta atbilstošā TEF vērtība;

Ņemot vērā to, ka tipiski objektu toksiskuma raksturošanai no dioksīniem līdzīgo savienojumu klātbūtnes tiek izmantotas kopējās TEK vērtības, vairums datu ir pieejami tikai šajā formātā. Tomēr šādai pieejai ir zināmi trūkumi, jo TEK vērtības neatspoguļo detalizēto informāciju par komponentu profilu paraugā. Šāda veida interpretāciju var ievērojami atvieglot pārbaudot saistītos datus, gan vienas laboratorijas ietvaros, gan salīdzinot datus no dažādām laboratorijām. Atsevišķo PHDD/F un DL-PHB grupas radniecīgo vielu ieguldījums

kopējā TEK dod specifisku savienojumu profilu, ko var izmantot ka "pirkstu nospiedumu". Savienojumu sadalījuma īpatnības ir noderīgs rīks avotu identificēšanai īpašos piesārņojuma gadījumos, ko savukārt nav iespējams izvērtēt, ja analīžu rezultāti tiek izteikti tikai kopējā TEK veidā.

Deviņdesmitajos gados tika izstrādāti un izmantoti vairāki TEF modeļi. Starptautiskie toksiskuma ekvivalences faktori (I-TEF) PHDD/F grupas pārstāvjiem tika harmonizēti 1990. gadā, un tos pieņēma zinātniskā sabiedrība un risku novērtēšanas iestādes. Vēlāk I-TEF sistēma tika modificēta un izveidots TEF modelis, kas attiecas ne tikai uz PHDD/F bet arī uz DL-PHB, ko 1997. gadā noteica Pasaules Veselības organizācija (t.s. PVO-TEF faktori). Šī sistēma tiek regulāri pārskatīta, ņemot vērā jauno informāciju par dažādu radniecīgo vielu toksikoloģiju, un 2005. gadā tika ierosināts atkārtoti pārskatīt TEF vērtības. Iepriekšējas TEF vērtības (TEF(1998)) tika piešķirtas komponentiem ar soli 0,01, 0,05, 0,1 utt., savukārt atkārtotam novērtējumam (TEF(2005)) tika nolemts izmantot pusi no soļa logaritmiskajā skalā 0,03, 0,1, 0,3 utt. Izmaiņas tika harmonizētas PVO ekspertu darba grupā sekojošiem komponentiem: 2,3,4,7,8-PeHDF (TEF 0,5 → 0,3); 1,2,3,7,8-PeHDF (TEF 0,05 → 0,03), OHDF un OHDD (TEF 0,0001 → 0,0003), PHB-81 (TEF 0,0001 → 0,0003) un PHB-169 (TEF 0,01 → 0,03), un vienotā TEF vērtība (0,00003) tika piešķirta visiem attiecīgajiem mono-orto aizvietotiem PHB (PHB-105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 un 189). Papildus tika arī nolemts, ka TEF vērtības būs periodiski jāpārskata, ņemot vērā pēdējos toksikoloģijas pētījumus, kā arī nākotnē shēmā var iekļaut jaunus kandidātus ar līdzīgu toksikoloģisko nozīmi. Daudzām pārtikas produktu grupām (piem., zivīm) DL-PHB ieguldījums kopējā TEK var būt vienāds vai pat lielāks par PHDD/F. Interpretējot piesārņojuma datus, kas izteikti TEK veidā, ir ārkārtīgi svarīgi zināt, vai DL-PHB ir iekļauti TEK kalkulācijās. Jāņem vērā, ka daudziem PHB papildus dioksīniem līdzīgo savienojumu toksikoloģiskās iedarbības ir arī dažādi citi bioloģiskie efekti, kā arī dioksīnu risku izvērtēšana nav pilnīga bez DL-PHB iekļaušanas.

PHDD/F TEF vērtības saskaņā ar PVO 1998. g. un PVO 2005. g.

PHDD/F komponents	PVO(1998)-TEF vērtība	PVO(2005)-TEF vērtība
2,3,7,8-TetraHDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PentaHDF	0,05	0,03
2,3,4,7,8-PentaHDF	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HeksaHDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8- HeksaHDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8- HeksaHDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9- HeksaHDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9- HeptaHDF	0,01	0,01
OktaHDF	0,0001	0,0003
2,3,7,8-TetraHDD	1	1
1,2,3,7,8-PentaHDD	1	1
1,2,3,4,7,8-HeksaHDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8- HeksaHDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9- HeksaHDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDD	0,01	0,01
OktaHDD	0,0001	0,0003

lezīmētās TEF vērtības tika izmainītas 2005. g.

DL-PHB TEF vērtības saskaņā ar PVO 1998. g. un PVO 2005. g.

DL-PHB komponents	PVO(1998)-TEF vērtība	PVO(2005)-TEF vērtība
Ne-orto-PHB		
3,3',4,4'-TetraHB (#77)	0.0001	0.0001
3,4,4',5-TetraHB (#81)	0.0001	0.0003
3,3',4,4',5-PentaHB (#126)	0,1	0,1
3,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#169)	0,01	0,03
Mono-orto-PHB		
2,3,3',4,4'-PentaHB (#105)	0.0001	0.00003
2,3,4,4',5-PentaHB (#114)	0.0005	0.00003
2,3',4,4',5-PentaHB (#118)	0.0001	0.00003
2',3,4,4',5-PentaHB (#123)	0.0001	0.00003
2,3,3',4,4',5-HeksaHB (#156)	0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5'-HeksaHB (#157)	0.0005	0.00003
2,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#167)	0.00001	0.00003
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaHB (#189)	0.0001	0.00003

lezīmētās TEF vērtības tika izmainītas 2005. g.

Kopumā TEF (2005) piemērošana TEF (1998) vietā rezultātu aprēķināšanai rāda samazinātas absolūtās kopējā TEK (2005) vērtības salīdzinājumā ar iepriekš iegūtām kopējām TEK (1998). Pētījumi rāda, ka izvērtējot TEF (2005) vai TEF (1998) pielietošanas ietekmi uz

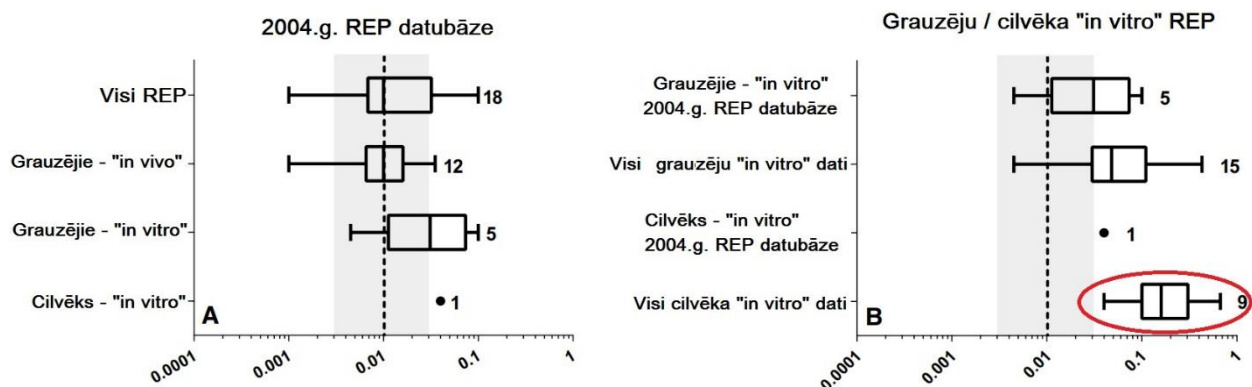
kopējām TEK vērtībām Baltijas jūras zivju paraugu gadījumā, tika secināts, ka jaunāko TEF (2005) izmantošanas gadījumā kopējā TEK aprēķināšanai samazina iegūtas TEK vērtības līdz pat 25%, salīdzinot ar vērtībām, kuras iegūtas, izmantojot TEF (1998). Līdz ar TEF vērtību aktualizāciju, riska novērtēšanas institūcijas un Eiropas Komisija iniciēja arī PHDD/F un DL-PHB maksimāli pieļaujamo līmeņu (ML) pārskatīšanu un rezultātā daudziem pārtikas produktiem ML vērtības tika samazinātās, kas savukārt daļēji samazināja TEF (2005) faktoru ieviešanas efektu uz testējamo objektu atbilstības novērtēšanu ES likumdošanai, kas attiecas uz PHDD/F un DL-PHB saturu pārtikas produktos. 2005. gada TEF pārvērtēšanā tika izteikts brīdinājums par to, ka dažiem komponentiem no PHDD/F un DL-PHB grupas ir augsta rezultātu izkliede attiecībā uz to praktiski iegūtajām relatīvo toksikoloģisko potenciālu (*angl.*, REP) vērtībām, kas nosāka komponentu absolūto toksiskumu pēc dioksīniem līdzīgo savienojumu mehānisma. Viens no kritiskajiem komponentiem šajā aspektā bija PHB-126, kura ieguldījums kopējā TEK saskaņā ar dažiem toksikoloģijas datiem neatpoguļo reālo situāciju un, rezultātā, iegūtas ar TEF (2005) faktoriem TEK vērtības nav korektas. Tomēr, ņemot vērā to, ka uz to laiku toksikoloģijas dati PHB-126 komponentam bija ierobežoti, un to REP faktori cilvēka Aril ogļūdeņraža receptoram (AhR) nebija noteikti ar nepieciešamo precizitāti, tika nolemts atstāt PHB-126 komponenta TEF vērtību bez izmaiņām, pārceļot vērtības harmonizāciju uz nākamo pārvērtēšanas kārtu.

5. Pēdējie toksikoloģijas sasniegumi, izvērtējot PHDD/F un DL-PHB toksicitāti

Pēdējie dati par PHDD/F un DL-PHB savienojumu toksicitāti rāda, ka toksikoloģiski nozīmīgiem savienojumiem 2,3,4,7,8-PeCDF, 1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD un 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF REP faktoru vērtības var stipri atšķirties dažādām sugām un iepriekšējas REF vērtības, kas tiek iegūtas grauzējiem, nevar būt attiecināmas uz cilvēkiem pilnā mērā. Īpašu uzmanību pievērš PHB-126, jo tika konstatēts, ka šim savienojumam sugas-specifiskā REP atšķirība ir īpaši izteikta.

5.1. 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD

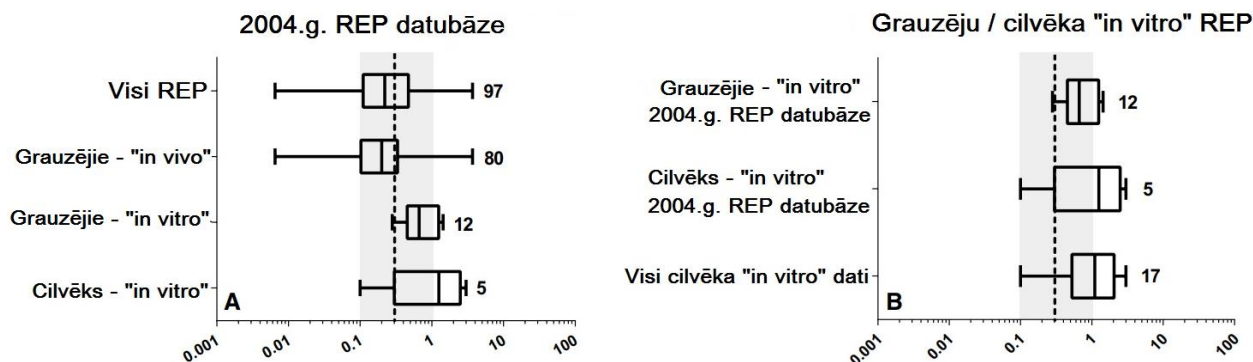
Pētījumi par 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD savienojuma toksicitāti ar cilvēka un grauzēju šūnu *in vitro* eksperimentiem, kas tika veikti kopš 2005. gada, piedāvāja jaunas 8 un 10 REP vērtības attiecīgi. Kopā ar 2004. gada datubāzē pieejamām REP vērtībām, vidējie grauzēju un cilvēku REP faktori ir 0,05 un 0,15 attiecīgi, kas norāda uz augstāku 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD afinitāti cilvēkam. Tomēr datiem ir liels pārklājums starp grauzēju un cilvēka REP faktoru ticamības intervāliem (att. 4.1.1.b). Salīdzinot visu pieejamo informāciju, izriet divi secinājumi par 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD toksicitāti: 1) *in vivo* REP faktori grauzējiem ir vidēji zemāki nekā iegūtie *in vitro* modeļos; 2) 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD vidējā REP vērtības cilvēkam *in vitro* modeļos ir trīs reizes lielākas nekā tās, kas iegūtas no salīdzināmām grauzējas *in vitro* modeļiem, kas liecina, ka 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD cilvēkiem var būt toksiskāks.



5.1. att. 1,2,3,4,6,7,8-HpHDD savienojuma *in vivo* un *in vitro* iegūto REP faktoru salīdzinājums, pamatojoties uz graudzēju vai cilvēku datiem, kas pieejami 2004. gada REP datu bāzē (a) un kombinācijā ar nesen publicētiem datiem literatūrā (b). Skaitļi norāda pieejamo REP faktoru skaitu. Melnā svītraina līnija un pelēka zona atspoguļo pašreizējo PVO-TEF vērtību $0,01 \text{ HpHDD} \pm$ pusi no log nenoteiktības.

5.2. 2,3,4,7,8-PeHDF

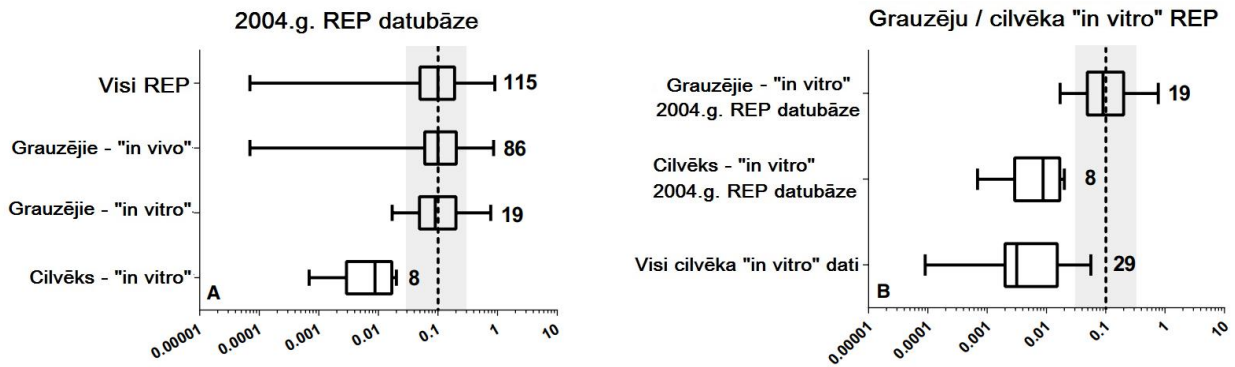
Kopš 2005. gada trīs *in vitro* pētījumi tika publicēti par cilvēka šūnām attiecībā pret 2,3,4,7,8-PeHDF iedarbību. Šo jauno REP faktoru apvienošana 2004. gada datu bāzē pieejamām REP faktoriem nemaina cilvēka *in vitro* datu vidējo REP vērtību. Tā kā 2,3,4,7,8-PeHDF cilvēka *in vitro* REP faktori atbilst graudzēju *in vitro* REP vērtībām šim savienojumam nav acīmredzamu toksikodinamisko atšķirību starp AhR-mediētajām darbībām un arī nav sugai raksturīgu atšķirību. Tomēr no iegūtiem datiem var redzēt, ka 2,3,4,7,8-PeHDF savienojumam ir izteikta atšķirība starp *in vivo* un *in vitro* REP faktoriem, kas ir jāņem vērā TEF faktoru pārskatīšanas laikā.



5.2. att. 2,3,4,7,8-PeHDF savienojuma *in vivo* un *in vitro* iegūto REP faktoru salīdzinājums, pamatojoties uz graudzēju vai cilvēku datiem, kas pieejami 2004. gada REP datu bāzē (a) un kombinācijā ar nesen publicētiem datiem literatūrā (b). Skaitļi norāda pieejamo REP faktoru skaitu. Melnā svītraina līnija un pelēka zona atspoguļo pašreizējo PVO-TEF vērtību 0,01 HpHDD ± pusi no log nenoteiktības.

5.3. PHB-126

PHB-126, kam piešķirtā TEF vērtība ir vienāda ar 0,1, graudzēju *in vivo* eksperimentālie dati dod arī vidēju REP vērtību tuvu 0,1. Savukārt salīdzinot pieejamās 2004.gada datubāzēs pieejamas graudzēju “*in-vivo*” REP vērtības ar “*in-vitro*” REP vērtībām, kas tika iegūti ar cilvēka šūnām var redzēt, ka REP vērtības cilvēka šūnām ir stipri zemākas par 0,1 (vidēja vērtība 0.009 (intervāls 0.0007–0.02)). Kopš 2005.gada papildus eksperimenti tika veikta ar cilvēka šūnām un iegūtie rezultāti veido vēl lielāku rezultātu izkliedi REP faktoriem no 0.00009 līdz 0.06. Apvienojot nesen publicētos datus ar 2004. gada REP datubāzes datiem, var redzēt, ka *in vitro* REP vērtības no dažādām cilvēka šūnu sistēmām ir par vienu vai pat divām kārtām zemākas par PVO-TEF (2005) vērtību. Šie dati nepārprotami uzrāda sugas-specifisku PHB-126 iedarbību un atšķirību starp AhR-mediētajām iedarbībām starp cilvēku un graudzēju šūnām attiecībā pret PHB-126. No datiem var secināt, ka nav iespējams pārvērtēt PHB-126 toksiskumu un PVO-TEF (2005) cilvēkiem, lietojot graudzēju pašreizējos datus, bet var skaidri redzēt, ka PVO-TEF (2005) vērtība, kas tiek izmantota analizējamo objektu toksiskuma izvērtēšanai ir jāpārskata.



5.3. att. PHB-126 savienojuma in vivo un in vitro iegūto REP faktoru salīdzinājums, pamatojoties uz grauzēju vai cilvēku datiem, kas pieejami 2004. gada REP datu bāzē (a) un kombinācijā ar nesen publicētiem datiem literatūrā (b). Skaitļi norāda pieejamo REP faktoru skaitu. Melnā svītraina līnija un pelēka zona atspoguļo pašreizējo PVO-TEF vērtību 0,01 HpHDD ± pusi no log nenoteiktības.

6. EFSA zinātniskais viedoklis (2018) "Riski dzīvnieku un cilvēku veselībai saistībā ar dioksīnu un dioksīniem līdzīgo PHB klātbūtni barībā un pārtikā"

2018. gadā Eiropas Komisija pieprasīja Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādei (EFSA) sniegt zinātnisku viedokli par riskiem cilvēku un dzīvnieku veselībai saistībā ar PHDD/F un DL-PHB klātbūtni pārtikā un dzīvnieku barībā. Izmantojot toksikokinētisko modelēšanu un ņemot vērā krūts barošanas efektu un divreiz lielāku piesārņotāju uzņemšanas potenciālu bērnībā, tika aprēķināts, ka dienas devai pusaudžiem un pieaugušajiem jābūt zemākai par 0,25 pg TEK / kg ķermeņa masas dienā. Balstoties uz šiem datiem CONTAM ekspertu darba grupa piedāvāja pieļaujamo nedēļas devu (TWI) 2 pg TEK / kg ķermeņa masas nedēļā. Ņemot vērā PHDD/F un DL-PHB sastopamības un patēriņa datus Eiropas valstīs, pusaudžu, pieaugušo, vecāka gadagājuma cilvēku un ļoti vecu cilvēku kopējā TEK vidējais un P95 patēriņš svārstījās attiecīgi no 2,1 līdz 10,5 un 5,3 līdz 30,4 pg TEK / kg ķermeņa masas nedēļā, kas savukārt ievērojami pārsniedz TWI. Izvērtējot pieejamos datus, CONTAM darba grupa izveidoja vairākas rekomendācijas riska novērtējuma nenoteiktības samazināšanai attiecībā pret PHDD/F un DL-PHB piesārņojumu pārtikā. Galvenā CONTAM grupas rekomendācija bija eksistējošo PVO-TEF (2005) faktoru pārskatīšana ņemot vērā jaunus *in vivo* un *in vitro* datus, īpašu uzmanību pievēršot PHB-126, kas tipiski iegulda līdz 80% no kopējā DL-PHB toksiskuma. Starp citām rekomendācijām, kas skar toksikoloģijas pētījumu nepieciešamību, ir nepieciešams atjaunināt pārtikas patēriņa datus, kā arī atsevišķo pārtikas produktu grupu riska-labuma novērtējumu (piem., zivis), ņemot vērā aktuālos PHDD/F un DL-PHB toksikoloģijas datus un ekspozīciju. Ņemot vērā CONTAM grupas sniegtās rekomendācijas, tuvākajā laikā ir sagaidāmas izmaiņas likumdošanā par PHDD/F un DL-PHB saturu pārtikā un jaunu maksimāli pieļaujamo līmeņu ieviešanu šiem savienojumiem.

7. Mērķa pētījuma programma dzīvnieku izcelsmes pārtikas produktiem

Latvijas tirgū

Ņemot vērā to, ka dioksīniem līdzīgie savienojumi ir stipri lipofili, tie bioakumulējas taukaudos un migrē pārtikas ķēdēs. Galvenais dioksīnu ekspozīcijas avots cilvēkiem ir uzņemšana ar dzīvnieku izcelsmes pārtiku (zivis, gaļa, olas, piens). Zināms, ka viens no visvairāk piesārņotiem ar PHDD/F un DL-PHB pārtikas produktiem ir zivis. Savukārt zivis kas nozvejotas Baltijas jūrā, ir vairāk piesārņotas ar šiem savienojumiem, salīdzinot ar zivīm no iekšējiem ūdenstilpnēm. Dažu zivju sugu nozveja no Baltijas jūras jau tika ierobežota ar ES likumdošanu dioksīnu paaugstinātas koncentrācijas dēļ. Savukārt brētliņas un reņģes nozvejojās no Latvijas piekrastes Baltijas jūras kvadrantiem var izmantot pārtikas produktu ražošanai, ja dioksīnu koncentrācijas nepārsniedz likumdošanā norādītās vērtības. Tomēr, ņemot vērā to, ka tuvākajā laikā TEF (2005) vērtības tiks pārskatītas, PHDD/F un DL-PHB maksimāli pieļaujamās normas arī tiks samazinātas. Ņemot vērā TEK koncepciju, saskaņā ar kuru analizējamo paraugu toksiskumu izvērtē kā analizējamo PHDD/F un DL-PHB komponentu TEF koriģēto koncentrāciju summu, TEF (2005) vērtību pārskatīšana var stipri ietekmēt iegūtos PHDD/F un DL-PHB rezultātus, it īpaši paraugiem ar augstu DL-PHB proporciju, piemēram, zivīm. Zivju paraugiem no Baltijas jūras svarīgākais PHDD/F pārstāvis ir 2,3,4,7,8-PHDF, kas dod ieguldījumu kopējās TEK vērtībās līdz pat 25%, savukārt vairumam pārtikas produktu grupām PHB-126 dominē no DL-PHB savienojumu grupas un var veidot līdz pat 80% no kopējas TEK vērtības. Ņemot vērā 2018. gada EFSA zinātniskā viedokļa rekomendācijas, tieši PHB-126 savienojumam ir sagaidāmas TEF vērtības izmaiņas, tādējādi kopējā TEK rezultāti pārtikas produktiem, it īpaši zivīm, būs stipri ietekmēti. Mainoties PHDD/F un DL-PHB TEF vērtībām pastāv iespēja, ka Baltijas jūras nozvejotas zivis, kā arī citi dzīvnieku izcelsmes pārtikas produkti var pārsniegt aktualizētās maksimāli pieļaujamās normas. Šajā negatīvajā scenārijā rezultātā Latvijas pārtikas nozare var tikt stipri ietekmēti, tātad pirms jaunu normu ieviešanas ir nepieciešama komunikācija un aktualizējamo normu saskaņošana starp pārtikas ražošanas un realizācijas nozaru pārstāvjiem un riska novērtēšanas iestādēm, lai objektīvi izvērtēt pozitīvus un potenciāli negatīvus efektus un riskus no jauno maksimāli pieļaujamo normu ieviešanas. Tādējādi, lai izvērtētu Latvijas tirgū pieejamo dzīvnieku izcelsmes pārtikas produktu pašreizējo piesārņojumu ar dioksīniem un PHB, ir būtiski organizēt paraugu ņemšanu visvairāk patērētām produktu grupām un veikt to analīzi, nosakot dioksīnu saturu. Lai sasniegtu projekta mērķi,

pētījuma ietvaros tika analizēti piena, olu, cūkgaļas un zivju paraugi. Piesārņojuma statusa izvērtēšanai no katras grupas tika paņemts sekojošs paraugu skaits: cūkgaļa – 8 paraugi; piens – 7 paraugi; olas – 7 paraugi; zivis – 23 paraugi. Katrs paraugs tika analizēts, izmantojot gāzu hromatogrāfiju ar augstas izšķirtspējas masspektrometriju, nosakot PHDD/F un DL-PHB saturu paraugos. Projekta ietvaros tika iegūti aktuālie dati par dioksīnu saturu augstākminētās pārtikas paraugu grupās. Projekta gaitā iegūtajai informācijai ir nenoliedzama nozīme, lai nodrošinātu diskusiju ar Eiropas Komisiju par likumdošanas normu koriģēšanu, atbalstot Latvijas pārtikas produktu ražošanas nozares.

8. Paraugu ņemšana

Pētījuma ietvaros dzīvnieku izcelsmes pārtikas produktu PHDD/F un DL-PHB piesārņojuma novērtēšanai kopā tika ņemti 45 paraugi. Paraugi tika ņemti no lielveikaliem un pārtikas produktu tirdzniecības. Informācija par paraugiem apkopota tabulā:

Informācija par analizētiem dzīvnieku izcelsmes pārtikas produktu paraugiem

Parauga Nr.	Informācija par paraugu
<i>Zivis un zivju produkti</i>	
1Z	brētliņas
2Z	butes
3Z	reņģes
4Z	kūpinātas reņģes
5Z	ķilavas
6Z	brētliņu fileja eļļā
7Z	brētliņu fileja eļļā
8Z	reņģes fileja m/s eļļā
9Z	cepta reņģe želejā
10Z	reņģes
11Z	salaka
12Z	salaka
13Z	reņģes
14Z	reņģes
15Z	reņģes
16Z	ceptas reņģes
17Z	reņģes
18Z	reņģes
19Z	brētliņu fileja eļļā
20Z	brētliņas garšvielu sāļījumā
21Z	ķilavas eļļā
22Z	ķilavas sāļījumā
23Z	reņģes tomātu mērcē
<i>Piens</i>	
1P	svaigpiens
2P	svaigpiens
3P	svaigpiens
4P	svaigpiens
5P	pasterizēts piens
6P	svaigpiens
7P	pasterizēts piens
<i>Olas</i>	
1O	olas
2O	svaigas vistu olas
3P	vistu olas
4O	olas
5O	olas
6O	olas

70	olas
<hr/>	
<i>Cūkgaļa</i>	
<hr/>	
1P	cūkgaļas gulašs
2P	cūkgaļas karbonāde
3P	cūkgaļa
4P	cūkgaļa
5P	cūkgaļa
6P	cūkgaļas fileja
7P	cūkgaļa
8P	cūkgaļa

9. Izmantotā analītiskā metode

9.1. Analīzes mērķis un sfēra

Metode paredzēta PHDD/F un DL-PHB noteikšanai pārtikas produktu paraugos. Metode ietver parauga homogenizēšanu, tauku ekstrakciju, attīrīšanu no lielmolekulāriem savienojumiem, frakcionēšanu ar vairākām kolonnas hromatogrāfijas stadijām un savienojumu detektēšanu ar gāzu hromatogrāfiju – augstas izšķirtspējas masspektrometriju (GH-AIMS).

9.2. Reāģenti un materiāli:

- 9.2.1. Dihlormetāns (piem., *Merck/For residue analysis*);
- 9.2.2. Heksāns (piem., *Merck/For residue analysis*);
- 9.2.3. Cikloheksāns (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 9.2.4. Etilacetāts (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 9.2.5. Toluols (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 9.2.6. Metanols (piem., *Lab-Scan/Pestiscan*);
- 9.2.7. Nonāns (piem., *Merck/For residue analysis*);
- 9.2.8. Nātrija sulfāts, b/ū (piem., *Fluka/ACS*);
- 9.2.9. Sērskābe (koncentrācija 95 – 98%) (piem., *Acros/ACS*);
- 9.2.10. Silikagēls 60 (piem., *Fluka*);
- 9.2.11. Florisils (piem., *Supelco*);
- 9.2.12. Celīts-545 (piem., *Supelco*);
- 9.2.13. Aktivētā ogle *Carbopack B 60-80 mesh* (piem., *Supelco*);
- 9.2.14. Aktivētā ogle *Supelclean™ ENVI-Carb™ 120-400 mesh* (piem., *Supelco*).

9.3. Aparatūra un trauki

- 9.3.2. Porcelāna pietas;
- 9.3.3. Stikla kolonnu sistēmas, kas sastāv no:
 - 9.3.3.1. “*Silica*” kolonna – 19 mm x 2 cm;
 - 9.3.3.2. “*Florisil*” kolonna – 19 mm x 12 cm;
 - 9.3.3.3. “*ENVI-Carb*” kolonna – 13 mm x 12 cm;
 - 9.3.3.4. “*Carbopack B*” kolonna – 13 mm x 12 cm;

- 9.3.3.5. "Carbopack B" un "ENVI-Carb" kolonnu eluēšanas rezervuārs;
- 9.3.4. Apaļkolbas 100 un 250 un 500 ml;
- 9.3.5. Homogenizācijas iekārta *Ultra Turrax*;
- 9.3.6. 1,5 ml stikla mikropudeles ar ieliktniem (250 µl);
- 9.3.7. 1,5 ml stikla mikropudeles bez ieliktniem;
- 9.3.8. Gēlfiltrācijas hromatogrāfijas iekārta *LCTech Freestyle™ GPC*;
- 9.3.9. Analītiskie svāri *Kern GJ* ar precizitāti 0,01g;
- 9.3.10. Slāpekļa ietvaicēšanas sistēma;
- 9.3.11. Pipetes ar maināmo tilpumu 10, 50, 300, 1000 un 5000 µl;
- 9.3.12. Rotācijas ietvaicētājs *Buchi*;
- 9.3.13. *Foss™ Soxtec™ 2055* ekstrakcijas sistēma;
- 9.3.14. *VirTis BenchTop™ "K" Series* liofilizācijas sistēma

9.4. Standartšķīdumi (standartšķīdumi no CIL, LGC Standards, Accustandard vai analogi):

- 9.4.1. EDF-9999 (CIL): Method 1613 Calibration Solutions (CS1-CS5) (PHDD/F kalibrācijas standartšķīdumu komplekts);
- 9.4.2. EDF-7999-10X (CIL): Method 1613 PAR Stock Solution (PHDD/F mērķa analītu maisījums, tiek izmantots standartpiedevām pēc nepieciešamības);
- 9.4.3. EDF-8999 (CIL): Labeled Compound Stock Solution (PHDD/F iekšējo standartu maisījums);
- 9.4.4. EDF-5999 (CIL): Internal Standard Spiking Solution (PHDD/F atgūstamības standartu maisījums);
- 9.4.5. EC-4976 (CIL): Method 1668A/B Calibration Solutions CS1-CS5 (DL-PHB kalibrācijas standartšķīdumu komplekts);
- 9.4.6. EC-4935 (CIL): WHO Coplanar and Mono-Ortho PCBs (Unlabeled) (DL-PHB mērķa analītu maisījums, tiek izmantots standartpiedevām pēc nepieciešamības);
- 9.4.7. EC-4937 (CIL): WHO Coplanar and Mono-Ortho PCBs (Labeled) (PHB iekšējo standartu maisījums);
- 9.4.8. EC-4979 (CIL): Method 1668A/B Injection Internal Standard Solution (PHB atgūstamības standartu maisījums);

9.5. Darba šķīdumi:

- 9.5.1. Kalibrācijas darba šķīdumi PHDD/F (CS1 – CS5): atšķaida komplekta EDF-9999 standartšķīdumus nonanā 10 reizēs;
- 9.5.2. Kalibrācijas darba šķīdumi DL-PHB (CS1 – CS5): atšķaida EC-4976 komplekta standartšķīdumus nonanā 10 reizēs;
- 9.5.3. Kalibrācijas darba šķīdumi dioksīniem atšķirīgo PHB savienojumiem (CS1 – CS5): standartšķīdumus gatavo no individuāliem DA-PHB, EC-1416-3, EC-4937 un EC-4979 standartšķīdumiem;
- 9.5.4. Kalibrācijas darba šķīdumi PBDE savienojumiem (CS1 – CS5): standartšķīdumus gatavo no individuāliem PBDE, EO-5277 un EO-5276 standartšķīdumiem;
- 9.5.5. Iekšējo standartu darba šķīdums ISTD-1: atšķaida EDF-8999 un EC-4937 standartšķīdumus toluolā;
- 9.5.6. Atgūstamības standartu darba šķīdumi RSTD-1 un RSTD-2: atšķaida EDF-5999, EC-4979 standartšķīdumus nonātnā;

8.2. tabula

Kalibrācijas darba šķīdumu koncentrācijas PHDD/F savienojumiem

Savienojums	Koncentrācija kalibrācijas darba šķīdumiem, pg/mkL					
	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-3- VER
2,3,7,8-THDF	0,05	0,20	1,00	4,00	20,0	1,00
2,3,7,8-THDD	0,05	0,20	1,00	4,00	20,0	1,00
1,2,3,7,8-PeHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
2,3,4,7,8-PeHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,7,8-PeHDD	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,4,7,8-HxHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,6,7,8-HxHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
2,3,4,6,7,8-HxHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,7,8,9-HxHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,4,7,8-HxHDD	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,6,7,8-HxHDD	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,7,8,9-HxHDD	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,4,6,7,8-HpHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,4,6,7,8-HpHDD	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
1,2,3,4,7,8,9-HpHDF	0,25	1,00	5,00	20,0	100	5,00
OHDD	0,50	2,00	10,0	40,0	200	10,0
OHDF	0,50	2,00	10,0	40,0	200	10,0
13C-2,3,7,8-THDF	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Savienojums	Koncentrācija kalibrācijas darba šķīdumiem, pg/mkl					
	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-3- VER
<i>13C-2,3,7,8-THDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,7,8-PeHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-2,3,4,7,8-PeHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,7,8-PeHDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,4,7,8-HxHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,6,7,8-HxHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-2,3,4,6,7,8-HxHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,4,7,8-HxHDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,6,7,8-HxHDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,4,7,8,9-HpHDF</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-OHDD</i>	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
<i>13C-1,2,3,4-THDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Kalibrācijas darba šķīdumu koncentrācijas DL-PHB savienojumiem

Savienojums	Koncentrācija kalibrācijas darba šķīdumiem, pg/mkL					
	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-3- VER
PHB#77	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#81	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#105	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#114	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#118	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#123	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#126	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#156	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#157	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#167	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#169	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
PHB#189	0,10	0,50	5,00	40,0	200	5,00
<i>13C-PHB#77</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#81</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#105</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#114</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#118</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#123</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#126</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#156</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#157</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#167</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#169</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
<i>13C-PHB#189</i>	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
13C-PHB#101	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
13C-PHB#138	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

Iekšējo standartu koncentrācijas darba šķīdumā ISTD-1

Savienojumu grupas			
PHDD/F	Koncentrācija, pg/mkL	DL-PHB	Koncentrācija, pg/mkL
13C-2,3,7,8-THDF	0,20	13C-PHB#77	1,00
13C-2,3,7,8-THDD	0,20	13C-PHB#81	1,00
13C-1,2,3,7,8-PeHDF	0,20	13C-PHB#105	1,00
13C-2,3,4,7,8-PeHDF	0,20	13C-PHB#114	1,00
13C-1,2,3,7,8-PeHDD	0,20	13C-PHB#118	1,00
13C-1,2,3,4,7,8-HxHDF	0,20	13C-PHB#123	1,00
13C-1,2,3,6,7,8-HxHDF	0,20	13C-PHB#126	1,00
13C-2,3,4,6,7,8-HxHDF	0,20	13C-PHB#156	1,00
13C-1,2,3,7,8,9-HxHDF	0,20	13C-PHB#157	1,00
13C-1,2,3,4,7,8-HxHDD	0,20	13C-PHB#167	1,00
13C-1,2,3,6,7,8-HxHDD	0,20	13CPHB#169	1,00
13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDF	0,20	13C-PHB#189	1,00
13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDD	0,20		
13C-1,2,3,4,7,8,9-HpHDF	0,20	-	-
13C-OHDD	0,40	-	-

Atgūstamības standartu koncentrācijas darba šķīdumos RSTD-1 un RSTD-2

Savienojumu frakcija			
RSTD-1 (PHDD/F frakcija)	Koncentrācija, pg/mkL	RSTD-2 (DL-PHB frakcija)	Koncentrācija, pg/mkL
13C-1,2,3,4-THDD	10,0	13C-PHB#101	10,0
13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	10,0	13C-PHB#138	10,0

9.6. Sorbentu sagatavošana un priekšapstrāde un reģenerācija**9.6.1. Skāba silikagela pagatavošana (44% sērskābes):**

300 g *Silikagela 60* ieber porcelāna pietā un karsē 12 stundas mufejkrāsnī pie 600 °C. Materiālu atdzesē līdz istabas temperatūrai un pievieno koncentrēto sērskābi 56/44 (silikagels/sērskābe) masu attiecībās. Maisījumu homogenizē intensīvi sakratot 4 stundu laikā. Rezultāta iegūst ar skābi modificētu silikagelu ar sērskābes saturu 44%. Materiālu var lietot 3 mēnešu laikā.

9.6.2. Deaktivētā florisila pagatavošana (3% ūdens):

100 g florisila ekstrahē ar dihlormetānu Soksleta aparātā 24 stundu laikā. Materiālu izžāvē istabas temperatūrā velkmes skapī un karsē 12 stundas mufelkrāsni pie 600 °C. Materiālu atdzesē līdz istabas temperatūrai un pievieno dejonizēto ūdeni 97/3 (florisils/ūdens) masu attiecībās. Maisījumu homogenizē intensīvi sakratot 4 stundu laikā un pirms lietošanas iztur vismaz 12 stundas. Rezultāta iegūst deaktivēto florisilu ar ūdens saturu 3%. Materiālu var lietot 3 mēnešu laikā.

9.6.3. Sorbenti ar aktivēto ogli:

9.6.3.1. Sorbents uz "ENVI-Carb" bāzes (50% aktivētās ogles):

Samaisa 25 g *Supelclean™ ENVI-Carb™ 120-400 mesh* markas aktivēto ogli ar 25 g Celīta-545, ievieto Soksleta aparātā un ekstrahē ar toluolu vismaz 48 stundas. Materiālu izžāvē istabas temperatūrā velkmes skapī un aktivē 12 stundas žāvskapī pie 130 °C. Rezultāta iegūst sorbentu ar aktivētās ogles saturu 50%. Materiālu var lietot 3 mēnešu laikā.

9.6.3.2. Sorbents uz "Carbopack B" bāzes (10% aktivētās ogles):

Samaisa 5 g *Carbopack B 60-80 mesh* markas aktivēto ogli ar 45 g Celīta-545, ievieto Soksleta aparātā un ekstrahē ar toluolu vismaz 48 stundas. Materiālu izžāvē istabas temperatūrā velkmes skapī un aktivē 12 stundas žāvskapī pie 130 °C. Rezultāta iegūst sorbentu ar aktivētās ogles saturu 10%. Materiālu var lietot 3 mēnešu laikā.

9.7. Paraugu sagatavošana:

9.7.1. Paraugu priekšapstrāde:

Paraugi tika homogenizēti, paraugu alikvotas liofilizē 48 st. un pēc liofilizācijas paraugus atkārtoti homogenizē.

9.7.2. Tauku ekstrakcija un koncentrācija:

Priekšapstrādātu parauga alikvotu ievieto ekstrakcijas kasetnē, pievieno 560 µl ISTD-1 iekšējo standartu darba šķīduma un veic ekstrakciju iepriekš

nosvērtā glazē, izmantojot *Foss™ Soxtec™ 2055* sistēmu ar 50 ml dihlormetāna/heksāna (1/1) maisījumu pēc programmas:

8.6. tabula

Foss™ Soxtec™ 2055 sistēmas ekstrakcijas programma

Laiks, min	Operācija	Operācijas temperatūra
0 – 20	Parauga iemērcēšana	210 °C
20 – 35	Kasetnes skalošana	210 °C
35 – 95	Šķīdinātāja iztvaicēšana	210 °C

Pēc ekstrakcijas procedūras glāzi ar ekstraktu atdzesē istabas temperatūrā, atlikušo organisko šķīdinātāju iztvaicē mērenā slāpekļa plūsmā un gravimetriski aprēķina atlikuma masu.

9.7.3. Ekstrakta attīrīšana un koncentrēšana:

9.7.3.1. Gēlfiltrācijas hromatogrāfija (GFH):

Gēlfiltrācijas hromatogrāfa parametri:

Plūsmas ātrums un režīms: 5 ml/min, izokrātiskais režīms;

Injekcijas tilpums: 5 ml;

Mobilā fāze: cikloheksāna/etilacetāta maisījums (1/1);

Procedūras kopējais laiks: 60 minūtes

8.7. tabula

Gēlfiltrācijas hromatogrāfijas programma

Laiks, min	Operācija
0 – 27	Izvade
27 – 55	Savākšana
55 – 60	Kolonnas mazgāšana

9.7.3.1.1. Iegūto pēc ekstrakcijas atlikumu kvantitatīvi pārnes 50 ml PE stobriņā un atšķaida ar mobilo fāzi, ņemot vērā maksimālo GFH kolonnas kapacitāti – 1 g tauku/injekcijā.

9.7.3.1.2. Iegūto tauku šķīdumu pārnes GFH pudelītēs un lielmolekulāros savienojumus atdala ar GFH procedūru.

9.7.3.1.3. Pēc nepieciešamības, paraugu kontrolparaugiem ar automātisko pipeti pievieno nepieciešamo daudzumu mērķa analītu šķīdumus, iegūto tauku šķīdumu pārnes gēlfiltrācijas hromatogrāfijas pudelītēs un lielmolekulāros savienojumus atdala ar gēlfiltrācijas hromatogrāfiju. Rutīndarbiem par kontrolparaugiem lieto iekšlaboratorijas references materiālus.

9.7.3.1.4. Iegūto eluenta frakciju ietvaicē rotācijas ietvaicētājā līdz sausam, atlikumu izšķīdina ~ 2 ml heksānā un attīra un frakcionē ar vairāku stadiju kolonnu hromatogrāfiju.

9.7.4. Vairāku stadiju kolonnas hromatogrāfijas attīrīšana un frakcionēšana:

9.7.4.1. Kolonnu sagatavošana:

9.7.4.1.1. "Silica" kolonna:

Kolonnā ievieto stikla vati, ieber ~ 2 cm kolonnas augstumā b/ū nātrija sulfātu un ~ 4 g skāba silikagēla (44% sērskābes);

9.7.4.1.2. "Florisil" kolonna:

Kolonnā ievieto stikla vati, ieber ~ 2 cm kolonnas augstumā b/ū nātrija sulfātu un 6.0 g deaktivētā florisila (3% ūdens);

9.7.4.1.3. "ENVI-Carb" kolonna:

Kolonnā ievieto stikla vati un ieber 1,5 g sorbenta uz "ENVI-Carb" bāzes (50% aktivētās ogles).

9.7.4.1.4. "Carbopack B" kolonna:

Kolonnā ievieto stikla vati, ieber 1,0 g sorbenta uz "Carbopack B" bāzes (10% aktivētās ogles) un kolonnas galu cieši noslēdz ar stikla vati.

9.7.4.2. Sistēmas sagatavošana un kondicionēšana:

Sagatavotās kolonnas savieno sekojošā secībā: "Silica" kolonna – "Florisil" kolonna – "ENVI-Carb" kolonna un sistēmu kondicionē ar 60 ml heksāna. "Carbopack B" kolonnu kondicionē atsevišķi ar 50 ml heksāna pievienojot eluēšanas rezervuāru.

9.7.4.3. Parauga ekstrakta attīrīšana un frakcionēšana:

- ✓ Pēc GFH procedūras iegūto parauga ekstraktu kvantitatīvi pārnes uz kolonnu sistēmu, noskalojot kolbu divas reizes ar ~ 2 ml heksāna. Sistēmu eluē ar 40 mL heksāna, noņem "Silica" kolonnu, izber sorbentu, ievieto atpakaļ un sistēmu papildus eluē ar 60 ml heksāna. Savāc heksāna frakciju 250 ml apaļkolbā.
- ✓ No sistēmas noņem "ENVI-Carb" kolonnu un, pievienojot eluēšanas rezervuāru, kolonnu papildus eluē ar 30 ml heksāna/dihlormetāna (80/20) maisījumu. Savāc iegūto frakciju un apvieno ar heksāna frakciju 250 ml apaļkolbā. Iegūta frakcija satur mono-orto PHB un PBDE savienojumus.
- ✓ "ENVI-Carb" kolonnu papildus eluē ar 80 ml toluola un frakciju savāc 100 ml apaļkolbā. Frakcija satur ne-orto PHB savienojumus.
- ✓ "Florisil" kolonnai pievieno "Carbopack B" kolonnu, sistēmu eluē ar 170 ml heksāna/dihlormetāna (50/50) maisījumu un papildus ar 30 ml dihlormetāna, nesavācot iegūto frakciju. Noņem "Carbopack B" kolonnu un, pievienojot eluēšanas rezervuāru, kolonnu eluē apgrieztā virzienā ar 170 ml toluola. Iegūta toluola frakcija satur PHDD/F savienojumus.
- ✓ Iegūtās frakcijas (mono-orto PHB/PBDE, ne-orto PHB un PHDD/F frakcijas) ietvaicē rotācijas ietvaicētājā līdz sausam 35 °C temperatūrā un atlikumu izšķīdina ~ 1 ml heksānā. Ekstraktus kvantitatīvi pārnes 1,5 ml pudelītēs, noskalojot kolbas divas reizes ar ~ 1 ml heksāna, ietvaicē līdz sausam, pievieno ~ 150 µl heksāna, ~ 30 µl konc. sērskābes un intensīvi samaisa.
- ✓ Pēc 20 minūtēm ekstraktus atkārtoti samaisa, centrifugē 10 min pie 3000 rpm, heksāna fāzi pārnes hromatogrāfa pudelītēs ar 250 µl ieliktniem un ekstraktus ietvaicē līdz sausam mērenā slāpekļa plūsmā.
- ✓ PHDD/F frakciju izšķīdina 10 µl RSTD-1 darbašķīduma, mono-orto PHB/PBDE frakcijai pievieno 50 µl RSTD-2 darbašķīduma un neorto

PHB frakciju izšķīdina 50 µl RSTD-3 darbašķīduma turpmākai GH-AIMS analīzei.

9.8. Instrumentālā analīze

Instrumentālai analīzei tika izmantota GH-AIMS sistēma, kas sastāv no *Agilent 6890* gāzu hromatogrāfa un *Autospec Premier* augstās izšķirtspējas masspektrometra.

Gāzu hromatogrāfijas kolonnas:

9.8.1. PHDD/F un PHB savienojumiem: *Phenomenex Zebron ZB-5MS* 60m × 0,25mm × 0,25µm vai analoga;

8.8. tabula

GH/AIMS parametri

Parametrs	PHDD/F analīze	PHB analīze
Nesējgāze	He	
Plūsmas ātrums, ml/min	1	
Režīms	bez plūsmas dalīšanas	
GH/AIMS pārejas temp., °C	280	
Injektora temp., °C	280	270
Jonu avota temp., °C	280	
Elektronu enerģija, eV	36	
MS izšķirtspēja	> 10 000	
GH kolonna	ZB – 5MS 60m × 0,25mm × 0,25µm	ZB – 5MS 60m × 0,25mm × 0,25µm
GH kolonnas temperatūras programma	140 °C (3 min) 140 – 200 °C (15 °C /min) 200 – 235 °C (3 °C /min) 235 °C (15 min) 235 – 300 °C (4 °C /min) 300 °C (12 min)	75 °C (2 min) 75 – 150 °C (15 °C /min) 150 – 290 °C (2,5 °C /min) 290 °C (1 min)
Injekcijas tilpums, µl	1	
Analīzes laiks, min	62	64

DL-PHB GH/AIMS raksturlielumi

Savienojums	Izdalīšanas laiks (min.)	1. Raksturīgs jons	2. Raksturīgs jons	Raksturīgo jonu attiecība	Iekšējais standarts	Laika segments	m/z veids	Savienojuma veids
PHB#77	40,1	289,9224	291,9194	0,77	13C-PHB#77	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	Cl4-PHB
13C-PHB#77	40,1	301,9626	303,9597	0,77	13C-PHB#101	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl4-PHB
PHB#81	39,3	289,9224	291,9194	0,77	13C-PHB#81	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	Cl4-PHB
13C-PHB#81	39,3	301,9626	303,9597	0,77	13C-PHB#101	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl4-PHB
PHB#105	43,5	325,8804	327,8775	1,55	13C-PHB#105	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl5-PHB
13C-PHB#105	43,5	337,9207	339,9178	1,55	13C-PHB#101	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl5-PHB
PHB#114	42,5	325,8804	327,8775	1,55	13C-PHB#114	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl5-PHB
13C-PHB#114	42,5	337,9207	339,9178	1,55	13C-PHB#101	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl5-PHB
PHB#118	41,8	325,8804	327,8775	1,55	13C-PHB#118	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl5-PHB
13C-PHB#118	41,8	337,9207	339,9178	1,55	13C-PHB#101	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl5-PHB
PHB#123	41,5	325,8804	327,8775	1,55	13C-PHB#123	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl5-PHB
13C-PHB#123	41,5	337,9207	339,9178	1,55	13C-PHB#101	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl5-PHB
PHB#126	45,9	325,8804	327,8775	1,55	13C-PHB#126	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl5-PHB
13C-PHB#126	45,9	337,9207	339,9178	1,55	13C-PHB#101	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl5-PHB
PHB#156	48,7	359,8415	361,8385	1,24	13C-PHB#156	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl6-PHB
13C-PHB#156	48,7	371,8817	373,8788	1,24	13C-PHB#138	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl6-PHB
PHB#157	49,0	359,8415	361,8385	1,24	13C-PHB#157	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl6-PHB
13C-PHB#157	49,0	371,8817	373,8788	1,24	13C-PHB#138	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl6-PHB
PHB#167	47,2	359,8415	361,8385	1,24	13C-PHB#167	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl6-PHB
13C-PHB#167	47,2	371,8817	373,8788	1,24	13C-PHB#138	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl6-PHB
PHB#169	45,7	359,8415	361,8385	1,24	13CPHB#169	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl6-PHB
13CPHB#169	45,7	371,8817	373,8788	1,24	13C-PHB#138	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl6-PHB
PHB#189	49,0	393,8025	395,7995	1,05	13C-PHB#189	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	Cl7-PHB
13C-PHB#189	49,0	405,8428	407,8398	1,05	13C-PHB#138	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl7-PHB
13C-PHB#101	38,8	337,9207	339,9178	1,55	13C-PHB#101	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl5-PHB
13C-PHB#138	46,6	371,8817	373,8788	1,24	13C-PHB#138	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -Cl6-PHB

8.10. tabula

PHDD/F GH/AIMS raksturlielumi.

Savienojums	Izdalīšanas laiks (min.)	1. Raksturīgs jons	2. Raksturīgs jons	Raksturīgo jonu attiecība	Iekšējais standarts	Laika segments	m/z veids	Savienojuma veids
2,3,7,8-THDF	26,4	303,9016	305,8987	0,77	<i>13C-2,3,7,8-THDF</i>	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	CI4-PHDF
<i>13C-2,3,7,8-THDF</i>	26,4	315,9419	317,9389	0,77	13C-1,2,3,4-THDD	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI4-PHDF
2,3,7,8-THDD	27,4	319,8965	321,8936	0,77	<i>13C-2,3,7,8-THDD</i>	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	CI4-PHDF
<i>13C-2,3,7,8-THDD</i>	27,3	331,9368	333,9339	0,77	13C-1,2,3,4-THDD	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI4-PHDD
1,2,3,7,8-PeHDF	33,6	339,8597	341,8567	1,55	<i>13C-1,2,3,7,8-PeHDF</i>	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI5-PHDF
<i>13C-1,2,3,7,8-PeHDF</i>	33,5	351,9000	353,8970	1,55	13C-1,2,3,4-THDD	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI5-PHDF
2,3,4,7,8-PeHDF	35,8	339,8597	341,8567	1,55	<i>13C-2,3,4,7,8-PeHDF</i>	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI5-PHDF
<i>13C-2,3,4,7,8-PeHDF</i>	35,8	351,9000	353,8970	1,55	13C-1,2,3,4-THDD	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI5-PHDF
1,2,3,7,8-PeHDD	36,5	355,8546	357,8516	1,55	<i>13C-1,2,3,7,8-PeHDD</i>	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI5-PHDD
<i>13C-1,2,3,7,8-PeHDD</i>	36,4	367,8949	369,8919	1,55	13C-1,2,3,4-THDD	2	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI5-PHDD
1,2,3,4,7,8-HxHDF	41,6	373,8208	375,8178	1,24	<i>13C-1,2,3,4,7,8-HxHDF</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDF
<i>13C-1,2,3,4,7,8-HxHDF</i>	41,5	383,8639	385,8610	0,51	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI6-PHDF
1,2,3,6,7,8-HxHDF	41,8	373,8208	375,8178	1,24	<i>13C-1,2,3,6,7,8-HxHDF</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDF
<i>13C-1,2,3,6,7,8-HxHDF</i>	41,7	383,8639	385,8610	0,51	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI6-PHDF
2,3,4,6,7,8-HxHDF	42,8	373,8208	375,8178	1,24	<i>13C-2,3,4,6,7,8-HxHDF</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDF
<i>13C-2,3,4,6,7,8-HxHDF</i>	42,8	383,8639	385,8610	0,51	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI6-PHDF
1,2,3,7,8,9-HxHDF	44,3	373,8208	375,8178	1,24	<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDF</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDF
<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDF</i>	44,2	383,8639	385,8610	0,51	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI6-PHDF
1,2,3,4,7,8-HxHDD	43,2	389,8157	391,8127	1,24	<i>13C-1,2,3,4,7,8-HxHDD</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDD
<i>13C-1,2,3,4,7,8-HxHDD</i>	43,1	401,8559	403,8529	1,24	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI6-PHDD
1,2,3,6,7,8-HxHDD	43,3	389,8157	391,8127	1,24	<i>13C-1,2,3,6,7,8-HxHDD</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDD
<i>13C-1,2,3,6,7,8-HxHDD</i>	43,3	401,8559	403,8529	1,24	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI6-PHDD
1,2,3,7,8,9-HxHDD	43,8	389,8157	391,8127	1,24	<i>13C-1,2,3,4,7,8/ 1,2,3,6,7,8-HxHDD</i>	3	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI6-PHDD
1,2,3,4,6,7,8-HpHDF	46,7	407,7818	409,7789	1,05	<i>13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDF</i>	4	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI7-PHDF
<i>13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDF</i>	46,7	417,8253	419,822	0,44	13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD	4	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -CI7-PHDF
1,2,3,4,6,7,8-HpHDD	48,5	423,7766	425,7737	1,05	<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	4	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	CI7-PHDD

Savienojums	Izdalīšanas laiks (min.)	1. Raksturīgs jons	2. Raksturīgs jons	Raksturīgo jonu attiecība	Iekšējais standarts	Laika segments	m/z veids	Savienojuma veids
<i>13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDD</i>	48,4	435,8169	437,814	1,05	<i>13C-1,2,3,4,6,7,8-HpHDD</i>	4	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -C17-PHDD
1,2,3,4,7,8,9-HpHDF	49,2	407,7818	409,7789	1,05	<i>13C-1,2,3,4,7,8,9-HpHDF</i>	4	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	C17-PHDF
<i>13C-1,2,3,4,7,8,9-HpHDF</i>	49,1	417,8253	419,822	0,44	<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	4	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -C17-PHDF
OHDD	52,9	457,7377	459,7348	0,89	<i>13C-OHDD</i>	5	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	C18-PHDD
<i>13C-OHDD</i>	52,8	469,7779	471,775	0,89	<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	5	M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -C18-PHDD
OHDF	53,1	441,7428	443,7399	0,89	<i>13C-OHDD</i>	5	[M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	C18-PHDF
<i>13C-OHDD</i>	52,8	469,7779	471,775	0,89	<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	5	M+2] ⁺ , [M+4] ⁺	¹³ C ₁₂ -C18-PHDF
<i>13C-1,2,3,4-THDD</i>	26,6	331,9368	333,9339	0,77	<i>13C-1,2,3,4-THDD</i>	1	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -C14-PHDD
<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	43,7	401,8559	403,8529	1,24	<i>13C-1,2,3,7,8,9-HxHDD</i>	3	[M] ⁺ , [M+2] ⁺	¹³ C ₁₂ -C16-PHDD

9.9. Kvalitātes kontrole

Analizējamo savienojumu fona līmeņu ietekmi uz iegūto rezultātu kontrolē katrā analīžu sērijā iekļaujot vismaz vienu tukšo procedūras paraugu (parauga sagatavošana bez matricas). Iegūtie rezultāti analizējamiem paraugiem tiek koriģēti, ņemot vērā savienojumu koncentrācijas tukšā procedūras paraugā. Atgūstamības kontrolei katrā analīžu sērijā iekļauj references materiālu. References materiāla rezultātus reģistrē kontrolkartēs. Sistēmas kalibrēšanai izmanto piecu punktu kalibrācijas taisnes. Kalibrācijas darba šķīdumu sērijas analizē katrā analīžu sērijā. Kalibrācijas verificēšanai sērijas beigās analizē darba šķīdumu ar koncentrāciju, kas atbilst kalibrācijas vidējām punktam. Verificēšanas punkta koncentrācijām jābūt robežās $\pm 15\%$ no teorētiskās vērtības. Iekšējo standartu atgūstamības kontrolē katram paraugam. Gadījumā, ja paraugs pārsniedz maksimāli pieļaujamo normu, iekšējo standartu atgūstamībai jābūt robežās 60 - 120% (izņemot hepta- un okta-aizvietotus PHDD/F savienojumus). Vielu identifikāciju veic izmantojot konkrēto fragmentu masas un vielu izdalīšanas laikus, kam jābūt ± 15 sek. robežās no kalibrēšanas uzdoto laiku rezultātiem. Savienojumu kvantificēšanu veic ar iekšējo standartu metodi. Gadījumā, ja paraugam tika konstatēta maksimālo līmeņu pārsniegšana, veic atkārtoto analīzi, izmantojot komponentu GH atdalīšanai specifiskās kolonnas (aplūkotās 6. sadaļā).

9.10. Rezultātu ziņošana

Testēšanas rezultātu pārskatā iekļauj individuālo savienojumu koncentrācijas, kā arī toksiskuma ekvivalences vērtības (TEK) ieskaitot un neieskaitot kvantitatīvās noteikšanas robežas (KNR). Paraugiem ziņo rezultātus pg/g vienībās tauku gaļas, olu un piena paraugiem un pg/g vienībās uz parauga masu zivju paraugiem. Tauku saturu arī iekļauj testēšanas pārskatā. Ja paraugam tika pārsniegti maksimāli pieļaujamie līmeņi, starpībai starp TEK vērtībām (ieskaitot/neieskaitot KNR) jābūt ne vairāk par 20%.

10. Rezultāti un to izvērtējums

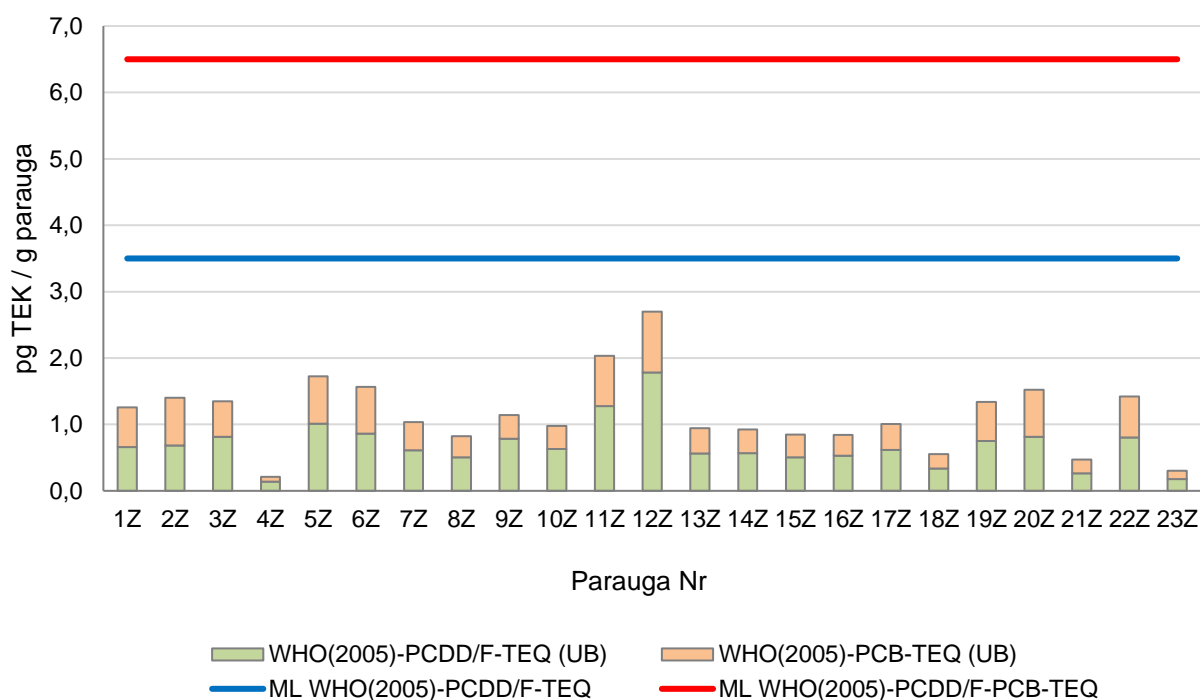
Rezultāti par PHDD/F un DL-PHB sastopamību dzīvnieku izcelsmes produktos Latvijas tirgū ir apkopoti tabulās zemāk. Paraugu atbilstību ES likumdošanai izvērtē saskaņā ar iegūtām PVO(2005)-TEK (ieskaitot KNR) vērtībām. Atsevišķo komponentu ieguldījuma izvērtēšanai PVO(2005)-TEK vērtībās, tika apkopotas arī individuālo PHDD/F un DL-PHB komponentu koncentrācijas. Atbilstošo likumdošanai rezultātus izsaka pg/g parauga zivīm un pg/g tauku gaļai, pienam un olām.

10.1. Zivis

Starp analizējamo dzīvnieku izcelsmes pārtikas produktu grupām, zivju paraugi ir visvairāk piesārņoti ar dioksīniem un PHB. PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK (ieskaitot KNR) koncentrācijas zivju paraugos variē no 0,21 līdz 2,70 pg/g parauga (vidēji 1,15 pg/g parauga). Pētījuma ietvaros tika analizēti gan atdzesētas zivju paraugi, gan gatavā zivju produkcija (piem., ceptas zivis vai zivis sālījumā). Kopumā var secināt, ka gatavās zivju produkcijas paraugos bija zemāki dioksīnu un PHB piesārņojuma līmeni, kas var būt izskaidrojams ar to, ka papildus zivīm, analizētie paraugi satur arī citas izejvielas (piem., eļļas, ūdeni, mērces, dārzeņus un milti), kas pazemina kopējo dioksīnu saturu pārrēķinātu uz parauga iesvaru. No rezultātiem arī var redzēt, ka dažos gatavas zivju produkcijas paraugos ir konstatētas Baltijas jūras zivīm netipiski zemas PVO(2005)-TEK koncentrācijas (piem., paraugā 4Z PVO(2005)-TEK koncentrācija bija 0,21 pg PVO(2005)-TEK/g parauga), kas savukārt var norādīt uz to, ka produkcijas ražošana tika izmantotas zivis nevis no Baltijas jūras, bet no citām lokācijām (piem., no Ziemeļjūras) kur dioksīnu piesārņojums ir krietni zemāks. Saskaņā ar iegūtiem datiem, neviens no analizētajiem paraugiem nepārsniedz maksimāli pieļaujamās PVO(2005)-PHDD/F-TEK un PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK koncentrācijas un visi paraugi atbilst Komisijas Regulas (ES) Nr. 2023/915 normām. Kā var redzēt no iegūtiem rezultātiem PHDD/F un DL-PHB saturs analizējamos zivju paraugos no Latvijas tirgū vidēji sastāda ~ 20% no Komisijas Regulas (ES) Nr. 2023/915 pašreizējām normām. No tā izriet, ka pielietojot TEF(2005) vērtības un likumdošanu, kas skar zivju paraugu atbilstības izvērtēšanu uz PHDD/F un DL-PHB piesārņojumu, zivju produkcija un izejvielas var būt izmantojamas pārtikai un realizācijai gan Baltijas reģionā, gan citās ES dalībvalstīs.

PHDD/F un DL-PHB koncentrācijas zivju paraugos

Parauga Nr.	1Z	2Z	3Z	4Z	5Z	6Z	7Z	8Z	9Z	10Z	11Z	12Z	13Z	14Z	15Z	16Z	17Z	18Z	19Z	20Z	21Z	22Z	23Z
<i>PHDD/F (pg/g parauga)</i>																							
2,3,7,8-TetraHDF	1,19	1,67	1,15	0,18	2,73	1,09	1,05	0,64	0,92	1,16	2,29	3,22	1,25	1,21	1,05	0,85	1,28	0,73	1,56	1,59	0,45	2,05	0,29
1,2,3,7,8-PentaHDF	0,27	0,23	0,26	0,04	0,18	0,23	0,22	0,15	0,26	0,29	0,63	0,76	0,10	0,10	0,13	0,13	0,14	0,07	0,22	0,33	0,07	0,25	<0,02
2,3,4,7,8-PentaHDF	0,90	0,78	1,30	0,10	1,54	1,24	1,03	0,84	1,50	1,21	1,60	2,10	0,93	0,95	0,89	0,84	1,05	0,56	1,03	1,29	0,36	1,15	0,37
1,2,3,4,7,8-HeksaHDF	0,10	0,07	0,10	<0,04	0,10	0,17	<0,01	<0,03	<0,01	<0,02	0,15	0,20	<0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,02	0,07	0,09	0,03	0,09	0,01
1,2,3,6,7,8-HeksaHDF	0,11	0,06	0,10	<0,03	0,11	0,18	<0,05	<0,03	<0,01	<0,02	0,24	0,21	0,04	0,03	<0,03	0,07	0,03	0,01	0,10	0,13	0,04	0,10	0,01
2,3,4,6,7,8-HeksaHDF	0,14	0,08	0,11	<0,04	0,12	0,25	0,17	<0,05	0,08	<0,03	0,18	0,15	0,04	<0,03	<0,04	<0,06	0,03	0,02	0,12	0,18	0,05	0,16	0,02
1,2,3,7,8,9-HeksaHDF	0,04	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,04	<0,03	<0,06	<0,02	<0,03	<0,03	<0,03	<0,04	<0,04	<0,02	<0,06	<0,03	<0,01	<0,07	<0,02	<0,03	<0,01	<0,01
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDF	<0,004	<0,01	<0,02	<0,02	0,35	<0,03	<0,02	<0,05	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,03	<0,07	<0,01	0,02	<0,02	0,06	0,04	0,10	0,02
1,2,3,4,7,8,9-HeptaHDF	<0,01	<0,02	<0,01	<0,04	<0,01	<0,04	<0,01	<0,07	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,04	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,03	<0,03	<0,04	<0,02	<0,01
OktaHDF	<0,01	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,04	<0,03	<0,05	<0,02	<0,03	<0,02	<0,02	<0,03	<0,04	<0,02	<0,03	<0,02	<0,01	<0,03	<0,01	<0,04	0,01	<0,01
2,3,7,8-TetraHDD	0,06	0,08	0,07	<0,02	0,04	<0,05	<0,04	0,09	0,07	<0,03	0,2	0,23	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,04	0,06	0,06	<0,04	0,06	<0,02
12378-PentaHDD	0,15	0,16	0,18	0,05	0,19	0,21	0,12	<0,07	0,14	0,1	0,27	0,48	0,08	0,09	0,05	0,09	0,08	0,05	0,15	0,13	<0,04	0,13	<0,01
1,2,3,4,7,8-HeksaHDD	0,05	<0,02	0,04	<0,01	<0,01	0,19	<0,01	<0,03	<0,02	<0,02	<0,01	0,1	<0,03	0,04	0,04	0,07	0,02	0,03	<0,06	0,02	<0,03	0,03	<0,01
1,2,3,6,7,8-HeksaHDD	0,10	0,10	0,12	<0,02	<0,01	0,25	0,08	<0,04	0,15	<0,02	0,19	0,22	0,05	0,04	0,05	<0,06	0,07	0,03	0,12	0,18	<0,03	0,12	<0,01
1,2,3,7,8,9-HeksaHDD	0,05	<0,02	0,03	<0,04	<0,01	<0,05	<0,01	<0,03	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,03	<0,04	<0,02	<0,07	0,02	0,01	<0,04	0,05	<0,03	0,03	<0,01
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDD	0,06	0,05	0,04	<0,02	<0,007	0,3	<0,01	<0,03	<0,01	<0,02	<0,01	<0,02	<0,01	<0,01	<0,008	<0,04	0,06	0,02	<0,09	0,08	<0,11	0,05	<0,03
OktaHDD	<0,01	<0,01	<0,007	<0,02	0,44	<0,04	<0,03	<0,06	<0,03	<0,04	<0,03	<0,03	<0,01	<0,04	<0,01	<0,03	<0,01	<0,01	<0,02	0,07	<0,04	<0,01	0,02
PVO(2005)-PHDD/F-TEK neieskaitot KNR	0,66	0,68	0,81	0,10	1,01	0,81	0,56	0,41	0,78	0,59	1,27	1,78	0,55	0,55	0,49	0,50	0,61	0,34	0,73	0,81	0,17	0,80	0,14
PVO(2005)-PHDD/F-TEK ieskaitot KNR	0,66	0,68	0,81	0,14	1,01	0,86	0,61	0,50	0,78	0,63	1,28	1,78	0,56	0,57	0,50	0,53	0,61	0,34	0,75	0,82	0,26	0,80	0,18
<i>DL-PHB (pg/g parauga)</i>																							
2',3',4',4',5'-PentaHB (#123)	16,9	9,56	18,1	3,63	33,3	25,8	17,3	18,8	16,4	15,1	25	24,7	14,6	18,7	15,5	12,0	14,8	8,84	20,6	25,9	10,5	23,7	5,79
2,3',4,4',5'-PentaHB (#118)	481	543	661	148	1414	588	443	413	485	472	1193	1416	543	552	467	466	600	283	583	657	246	766	250
2,3,4,4',5'-PentaHB (#114)	8,84	8,42	11,3	2,62	28,5	11,1	8,82	8,01	6,83	7,39	12	17	9,15	9,28	8,40	6,97	9,28	5,03	11,3	13,6	5,30	14,1	4,56
2,3,3',4,4'-PentaHB (#105)	155	164	242	42,9	603	208	164	144	174	157	355	375	202	211	178	167	224	113	210	241	88,0	315	93,5
2,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#167)	29,1	45,8	39,6	5,99	90,2	45	33,9	27,7	37	28,9	60,4	65,9	22,2	59,3	42,2	17,8	35,8	14,4	34,0	29,4	18,3	81,4	24,1
2,3,3',4,4',5'-HeksaHB (#156)	69,8	91,9	96,5	5,07	175	95,3	61,3	68,7	71,5	56,5	125	123	65,7	63,1	54,4	58,4	72,8	33,9	84,3	101	35,0	149	47,0
2,3,3',4,4',5'-HeksaHB (#157)	17,8	21,7	24,3	3,1	43	24,7	15,6	19,1	18,1	15,8	34,5	33,8	17,1	16,9	14,0	14,8	18,9	8,60	19,9	25,2	8,98	36,2	11,4
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaHB (#189)	7,02	9,35	9,27	0,64	9,94	9,87	5,58	6,7	7,72	6,25	9,3	10,7	5,71	5,72	4,77	5,74	7,20	3,20	7,51	9,44	3,61	220	59,2
3,4,4',5'-TetraHB (#81)	0,45	0,67	0,25	0,23	<0,25	<0,68	<0,59	<0,22	<0,06	0,58	1,26	1,62	0,24	0,45	0,46	0,35	0,38	0,35	0,73	0,56	<0,61	0,39	0,11
3,3',4,4'-TetraHB (#77)	14,1	9,03	7,63	2,05	26,9	15,5	12,8	6,25	5,95	7,88	16,8	21,8	8,69	10,2	9,23	7,17	9,48	7,10	18,3	20,3	4,34	19,6	2,25
3,3',4,4',5'-PentaHB (#126)	5,14	6,32	4,43	0,65	6	6,02	3,67	2,92	3,28	3,19	6,97	8,48	3,20	2,92	2,81	2,63	3,21	1,75	5,30	6,23	1,73	5,09	0,99
3,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#169)	2,01	1,89	1,95	<0,08	1,24	2,31	<1,10	<0,23	<0,21	<0,14	<0,07	<0,11	1,09	1,29	1,32	0,97	1,37	0,78	1,05	1,70	0,76	1,94	0,48
PVO(2005)-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,60	0,72	0,54	0,07	0,71	0,70	0,39	0,31	0,35	0,34	0,75	0,91	0,38	0,36	0,35	0,32	0,39	0,21	0,59	0,71	0,21	0,62	0,13
PVO(2005)-PHB-TEK ieskaitot KNR	0,60	0,72	0,54	0,07	0,71	0,70	0,42	0,32	0,36	0,35	0,76	0,92	0,38	0,36	0,35	0,32	0,39	0,21	0,59	0,71	0,21	0,62	0,13
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK neieskaitot KNR	1,26	1,39	1,35	0,17	1,72	1,51	0,95	0,72	1,13	0,93	2,02	2,69	0,93	0,91	0,84	0,82	1,00	0,55	1,32	1,52	0,38	1,42	0,27
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK ieskaitot KNR	1,26	1,40	1,35	0,21	1,73	1,57	1,04	0,83	1,14	0,98	2,03	2,70	0,94	0,93	0,85	0,84	1,01	0,55	1,34	1,52	0,47	1,42	0,30



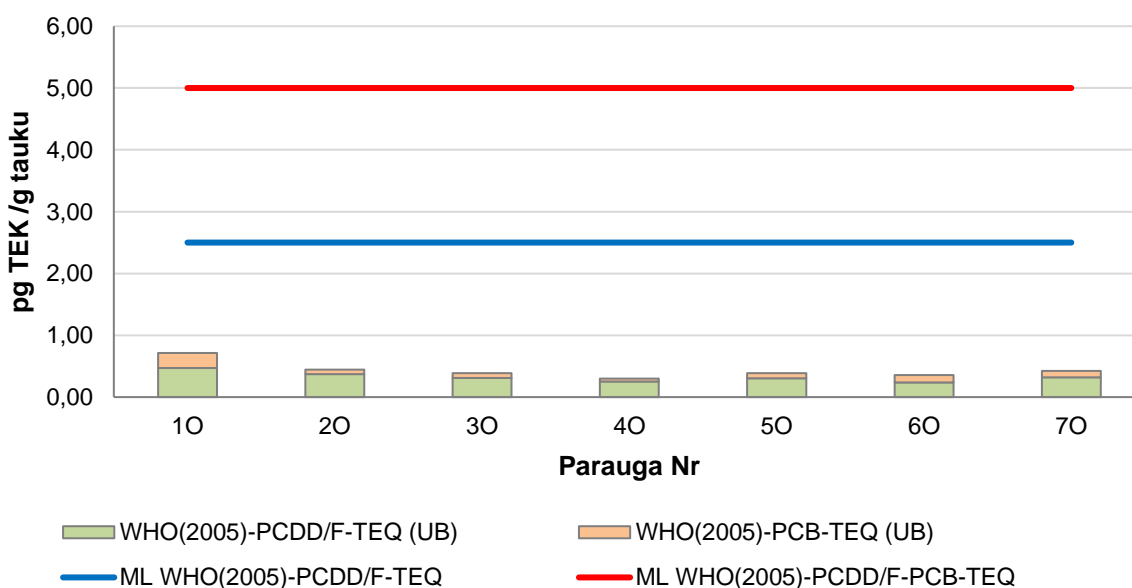
Zivju paraugu atbilstība eksistējošām normām

10.2. Olas, cūkgaļa un piens

Olu paraugu grupa uzrādīja viszemāko piesārņojumu ar PHDD/F un PHB. PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK (ieskaitot KNR) koncentrācijas olu paraugos variē no 0,30 līdz 0,72 pg/g tauku (vidēji 0,43 pg/g tauku). Nevienā no analizētajiem paraugiem maksimāli pieļaujamās PVO(2005)-PHDD/F-TEK un PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK koncentrācijas 2,5 un 5,0 pg/g tauku nebija pārsniegtas un piesārņojuma fons vidēji sastāda ~ 10% no Komisijas Regulas (ES) Nr. 2023/915 normām. PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK (ieskaitot KNR) koncentrācijas cūkgaļas paraugos bija robežās no 0,28 līdz 0,99 pg/g tauku (vidēji 0,63 pg/g tauku). Visi analizētie paraugi atbilst Komisijas Regulas (ES) Nr. 2023/915 pašreizējām PHDD/F un DL-PHB normām uzradot fona piesārņojuma koncentrācijas vidēji ~ 50% no maksimāli pieļaujamajiem līmeņiem. Piena paraugi uzrāda PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK koncentrācijas no 0,63 līdz 1,30 pg/g tauku, sasniedzot vidējo vērtību 1,00 pg/g tauku, kas savukārt ir visaugstākais piesārņojuma līmenis starp olu, cūkgaļas un piena paraugu grupām. Neviena piena paraugs nepārsniedz maksimāli pieļaujamās PVO(2005)-PHDD/F-TEK un PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK koncentrācijas 2,0 un 4,0 pg/g tauku, sasniedzot vidējo fona piesārņojumu ~ 25% no pieļaujamās normas.

PHDD/F un DL-PHB koncentrācijas olu paraugos

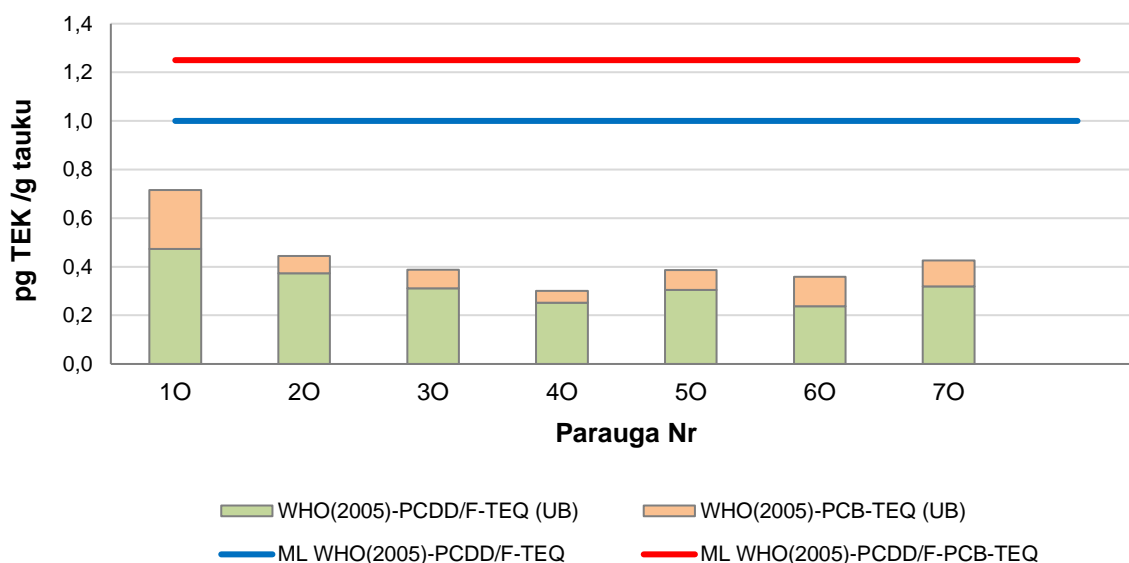
Parauga Nr.	10	20	30	40	50	60	70
Tauku saturs, %	9,0	8,1	8,3	8,6	12,6	8,4	10,3
PHDD/F (pg/g tauku)							
2,3,7,8-TetraHDF	0,61	<0,16	0,42	<0,02	0,09	0,08	0,17
1,2,3,7,8-PentaHDF	<0,13	<0,05	<0,02	0,12	<0,04	<0,04	0,20
2,3,4,7,8-PeentaHDF	<0,12	<0,06	0,08	<0,04	<0,04	<0,04	0,23
1,2,3,4,7,8-HeksaHDF	<0,23	<0,13	<0,08	<0,32	<0,30	<0,12	<0,05
1,2,3,6,7,8-HeksaHDF	<0,23	<0,12	<0,09	<0,27	<0,27	<0,11	<0,11
2,3,4,6,7,8-HeksaHDF	<0,27	<0,26	<0,12	<0,14	<0,10	<0,07	0,45
1,2,3,7,8,9-HeksaHDF	<0,03	<0,20	<0,18	<0,07	<0,16	<0,07	<0,11
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDF	<0,05	<0,08	0,08	0,18	0,11	0,09	0,11
1,2,3,4,7,8,9-HeptaHDF	<0,07	<0,11	<0,03	0,16	<0,13	<0,05	<0,04
OktaHDF	<0,11	<0,06	<0,03	0,20	<0,04	<0,03	<0,02
2,3,7,8-TetraHDD	0,13	<0,11	<0,04	<0,07	<0,06	<0,04	<0,06
12378-PentaHDD	<0,15	<0,06	0,06	<0,05	0,05	<0,06	<0,04
1,2,3,4,7,8-HeksaHDD	<0,04	<0,35	<0,32	<0,11	<0,33	<0,40	<0,16
1,2,3,6,7,8-HeksaHDD	<0,05	<0,29	<0,32	<0,11	<0,26	<0,17	<0,15
1,2,3,7,8,9-HeksaHDD	<0,04	<0,30	<0,31	<0,11	<0,27	<0,23	<0,15
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDD	<0,06	<0,22	0,09	0,21	<0,06	0,10	0,21
OktaHDD	<0,14	<0,29	0,49	0,21	<0,05	<0,04	<0,07
PVO(2005)-PHDD/F-TEK neieskaitot KNR	0,19	0,00	0,13	0,01	0,06	0,01	0,14
PVO(2005)-PHDD/F-TEK ieskaitot KNR	0,47	0,37	0,31	0,25	0,30	0,24	0,32
DL-PHB (pg/g tauku)							
2',3,4,4',5-PentaHB (#123)	15,3	10,7	10,6	1,92	3,47	2,27	3,05
2,3',4,4',5-PentaHB (#118)	683	324	380	77,2	131	93,1	82,1
2,3,4,4',5-PentaHB (#114)	13,9	9,57	10,1	1,32	3,48	2,78	1,82
2,3,3',4,4',5-PentaHB (#105)	293	102	132	19,2	40,4	24,9	20,6
2,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#167)	17,4	4,65	6,27	0,97	1,88	1,15	1,12
2,3,3',4,4',5-HeksaHB (#156)	47,4	11,8	12,9	0,88	3,45	1,95	1,63
2,3,3',4,4',5'-HeksaHB (#157)	11,2	3,03	3,85	0,25	0,58	<0,87	<0,50
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaHB (#189)	<0,58	<0,38	0,82	<0,62	<0,78	<0,95	<0,72
3,4,4',5-TetraHB (#81)	<1,64	<0,50	<0,85	<0,83	<0,82	<1,12	0,72
3,3',4,4'-TetraHB (#77)	15,0	7,98	9,45	3,12	4,80	3,28	3,47
3,3',4,4',5-PentaHB (#126)	1,98	<0,43	<0,49	<0,32	<0,62	<1,03	<0,88
3,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#169)	<0,37	<0,45	<0,33	<0,42	<0,43	<0,45	<0,50
PVO(2005)-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,23	0,01	0,02	0,003	0,01	0,004	0,004
PVO(2005)-PHB-TEK ieskaitot KNR	0,24	0,07	0,08	0,05	0,08	0,12	0,11
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,42	0,01	0,14	0,01	0,06	0,01	0,14
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK ieskaitot KNR	0,72	0,44	0,39	0,30	0,39	0,36	0,43



Olu paraugu atbilstība likumdošanas normām

PHDD/F un DL-PHB koncentrācijas cūkgaļas paraugos

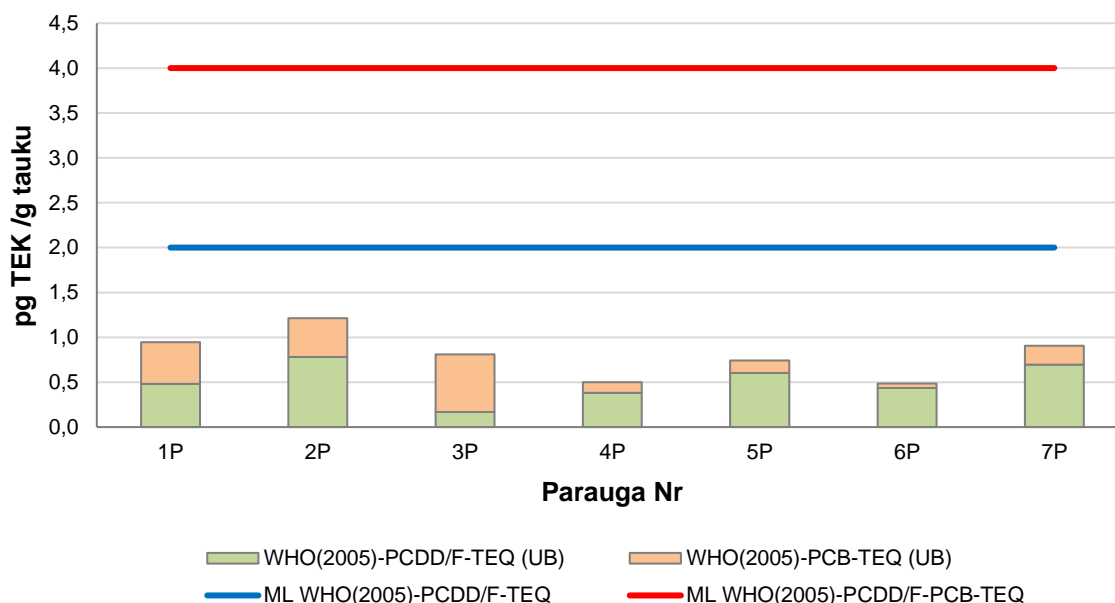
Parauga Nr.	1G	2G	3G	4G	5G	6G	7G	8G
Tauku saturs, %	6,3	3,2	10,6	11,2	16,4	19,7	4,7	20,4
PHDD/F (pg/g tauku)								
2,3,7,8-TetraHDF	<0,17	0,59	0,12	<0,05	<0,07	<0,04	<0,08	0,07
1,2,3,7,8-PentaHDF	<0,22	<0,20	<0,04	<0,04	<0,14	<0,11	<0,16	<0,04
2,3,4,7,8-PeentaHDF	<0,21	0,82	<0,04	<0,06	<0,16	0,12	<0,21	0,08
1,2,3,4,7,8-HeksaHDF	<0,36	<0,16	<0,06	0,47	<0,20	<0,14	<0,60	0,14
1,2,3,6,7,8-HeksaHDF	<0,37	<0,16	<0,08	<0,12	<0,16	<0,14	0,86	<0,07
2,3,4,6,7,8-HeksaHDF	<0,39	<0,16	<0,05	<0,16	<0,27	<0,16	<0,43	0,06
1,2,3,7,8,9-HeksaHDF	<0,50	<0,14	<0,06	<0,13	<0,30	<0,27	<0,30	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDF	<0,37	1,15	0,11	0,23	<0,07	0,26	<0,23	0,09
1,2,3,4,7,8,9-HeptaHDF	<0,42	<0,20	0,06	<0,05	<0,09	0,18	0,43	0,06
OktaHDF	<0,33	<0,36	<0,03	<0,06	<0,15	<0,09	1,64	0,25
2,3,7,8-TetraHDD	<0,08	<0,14	<0,05	<0,13	<0,20	<0,11	<0,11	<0,04
12378-PentaHDD	<0,10	<0,18	<0,03	<0,09	<0,18	<0,14	<0,11	0,05
1,2,3,4,7,8-HeksaHDD	<0,11	<0,20	<0,11	<0,15	<0,32	<0,17	<0,28	<0,07
1,2,3,6,7,8-HeksaHDD	<0,16	<0,20	<0,10	<0,15	<0,17	<0,17	1,11	<0,07
1,2,3,7,8,9-HeksaHDD	<0,16	<0,19	<0,10	<0,14	<0,17	0,30	<0,29	0,08
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDD	<0,23	1,27	0,16	<0,26	<0,31	0,12	0,67	0,17
OktaHDD	<0,42	1,18	0,63	0,56	0,58	0,74	1,35	0,11
PVO(2005)-PHDD/F-TEK neieskaitot KNR	0,00	0,33	0,02	0,05	0,00	0,07	0,21	0,12
PVO(2005)-PHDD/F-TEK ieskaitot KNR	0,48	0,78	0,17	0,38	0,60	0,43	0,70	0,19
DL-PHB (pg/g tauku)								
2',3,4,4',5-PentaHB (#123)	9,60	29,8	11,4	4,80	4,35	4,45	10,0	4,00
2,3',4,4',5-PentaHB (#118)	399	862	350	206	150	140	351	140
2,3,4,4',5-PentaHB (#114)	9,15	20,6	10,2	5,08	3,30	3,05	8,81	3,65
2,3,3',4,4',5-PentaHB (#105)	104	251	107	54,5	39,2	38,4	96,1	37,5
2,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#167)	3,65	11,1	5,52	2,03	1,50	1,37	3,81	1,92
2,3,3',4,4',5-HeksaHB (#156)	7,70	17,7	10,7	5,62	2,33	3,18	6,12	2,92
2,3,3',4,4',5'-HeksaHB (#157)	2,50	3,56	2,05	1,48	0,63	0,68	<1,16	0,70
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaHB (#189)	<1,29	<1,25	<0,97	<0,92	<0,93	<0,82	<2,24	<1,05
3,4,4',5-TetraHB (#81)	<1,55	<1,83	<0,83	<0,52	<1,53	<0,97	<2,35	<0,27
3,3',4,4'-TetraHB (#77)	5,49	25,8	7,75	3,55	30,10	4,38	8,74	3,27
3,3',4,4',5-PentaHB (#126)	<1,42	<1,35	<0,78	<0,75	<1,07	<1,12	<1,79	<0,72
3,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#169)	<2,31	<1,22	<0,82	<1,42	<0,62	<0,65	<1,68	<0,55
PVO(2005)-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
PVO(2005)-PHB-TEK ieskaitot KNR	0,23	0,21	0,12	0,13	0,13	0,14	0,25	0,09
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,02	0,37	0,03	0,06	0,01	0,08	0,22	0,13
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK ieskaitot KNR	0,71	0,99	0,29	0,51	0,74	0,57	0,94	0,28



Olu paraugu atbilstība likumdošanas normām

PHDD/F un DL-PHB koncentrācijas piena paraugos

Parauga Nr.	1P	2P	3P	4P	5P	6P	7P
Tauku saturs, %	3,7	4,0	4,3	3,6	2,2	6,1	2,1
PHDD/F (pg/g tauku)							
2,3,7,8-TetraHDF	1,04	0,87	<0,10	0,17	0,49	0,25	2,16
1,2,3,7,8-PentaHDF	<0,16	0,16	<0,13	<0,12	<0,25	<0,15	<0,53
2,3,4,7,8-PeentaHDF	0,19	0,19	<0,13	<0,12	<0,23	<0,14	<0,48
1,2,3,4,7,8-HeksaHDF	<0,32	<0,27	<0,18	<0,32	<0,11	<0,21	<0,22
1,2,3,6,7,8-HeksaHDF	<0,32	<0,27	<0,19	<0,30	<0,11	<0,22	<0,28
2,3,4,6,7,8-HeksaHDF	<0,36	<0,30	<0,20	<0,34	<0,11	<0,23	<0,32
1,2,3,7,8,9-HeksaHDF	<0,43	<0,39	<0,24	<0,08	<0,18	<0,28	<0,63
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDF	<0,11	<0,18	<0,07	<0,35	<0,12	<0,05	<0,67
1,2,3,4,7,8,9-HeptaHDF	<0,24	<0,26	<0,10	<0,08	<0,14	<0,07	<0,42
OktaHDF	<0,31	<0,26	<0,09	<0,12	<0,19	<0,12	<0,33
2,3,7,8-TetraHDD	<0,22	<0,14	<0,13	<0,16	<0,30	<0,18	<0,15
12378-PentaHDD	<0,22	<0,22	<0,16	<0,20	<0,27	<0,22	<0,12
1,2,3,4,7,8-HeksaHDD	<0,18	<0,17	<0,30	<0,23	<0,07	<0,04	<0,38
1,2,3,6,7,8-HeksaHDD	<0,31	<0,17	<0,32	<0,12	<0,07	<0,04	<0,40
1,2,3,7,8,9-HeksaHDD	<0,45	<0,41	<0,29	<0,16	<0,07	<0,04	<0,37
1,2,3,4,6,7,8-HeptaHDD	<0,10	<0,23	<0,21	<0,20	<0,10	<0,05	<0,30
OktaHDD	<0,21	<0,17	<0,12	<0,17	<0,21	<0,14	<0,76
PVO(2005)-PHDD/F-TEK neieskaitot KNR	0,16	0,15	0,00	0,02	0,05	0,02	0,22
PVO(2005)-PHDD/F-TEK ieskaitot KNR	0,84	0,71	0,52	0,58	0,77	0,58	0,92
DL-PHB (pg/g tauku)							
2',3,4,4',5-PentaHB (#123)	29,1	23,8	5,04	7,02	13,6	7,48	42,9
2,3',4,4',5-PentaHB (#118)	1118	1025	280	397	689	348	1441
2,3,4,4',5-PentaHB (#114)	21,3	22,3	6,28	9,80	16,1	8,15	41,0
2,3,3',4,4',5-PentaHB (#105)	323	274	73,9	114	209	110	598
2,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#167)	24,6	20,7	3,54	5,70	14,9	4,67	41,3
2,3,3',4,4',5-HeksaHB (#156)	53,1	46,6	8,51	16,3	47,5	12,1	147
2,3,3',4,4',5'-HeksaHB (#157)	13,0	10,3	1,95	3,77	11,9	2,73	32,3
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaHB (#189)	1,57	<1,76	<1,17	<1,60	3,56	<1,13	9,32
3,4,4',5-TetraHB (#81)	1,03	2,03	<1,38	<1,35	<0,56	<1,00	<1,21
3,3',4,4'-TetraHB (#77)	19,7	16,9	90,9	6,22	35,2	6,57	29,3
3,3',4,4',5-PentaHB (#126)	3,80	3,36	6,05	<0,80	<0,91	<0,21	<1,10
3,3',4,4',5,5'-HeksaHB (#169)	<1,08	<1,72	<0,58	<0,57	<0,55	<0,51	<0,89
PVO(2005)-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,43	0,38	0,63	0,02	0,03	0,02	0,07
PVO(2005)-PHB-TEK ieskaitot KNR	0,46	0,43	0,64	0,11	0,14	0,05	0,21
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK neieskaitot KNR	0,59	0,53	0,63	0,03	0,08	0,04	0,29
PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK ieskaitot KNR	1,30	1,15	1,16	0,70	0,91	0,63	1,13



Piena paraugu atbilstība likumdošanas normām

Izvērtējot PHDD/F un DL-PHB savienojumu profilus un nosakot individuālo savienojumu ietekmi uz PVO(2005)-TEK vērtībām, var redzēt, ka visām pārtikas produktu grupām vislielākais ieguldījums PVO(2005)-TEK vērtībās ir raksturīgs četriem savienojumiem no PHDD/F grupas (2,3,4,7,8-PeHDF, 2,3,7,8-THDF, 1,2,3,7,8-PeHDD un 2,3,7,8-THDD) un diviem savienojumiem no DL-PHB grupas (PHB-126 un PHB-169).

Zivju paraugiem vislielāko ieguldījumu PVO(2005)-PHDD-TEK vērtībai (līdz 60%) veido 2,3,4,7,8-PeHDF ar TEF (2005) vērtību 0,3, kura saskaņā ar toksikoloģijas datiem var tikt aktualizēta. Šī savienojuma ieguldījums kopējā PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtībā analizējamos zivju paraugos bija līdz 30%.

Cūkgaļas, piena un olu paraugiem 2,3,4,7,8-PeHDF ieguldījums PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtībā nav tik izteikts (līdz 10%), tomēr, ņemot vērā iespējamo TEF faktora paaugstināšanu, tas var stipri ietekmēt kopējo TEK šīm pārtikas produktu grupām.

Vidējais summārais 2,3,7,8-THDF, 1,2,3,7,8-PeHDD un 2,3,7,8-THDD ieguldījums PVO(2005)-PHDD-TEK vērtībā analizētām paraugu grupām bija 50% un ap 25% kopējā PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtībā. Summārā PHDD/F grupas savienojumu koncentrācija veido vidēji no 60% līdz 90% no kopējas PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtības. Summārais hepta- un okta-hlorēto PHDD/F grupas komponentu ieguldījums kopējā paraugu piesārņojumā ar PHDD/F un DL-PHB savienojumiem nav nozīmīgs, veidojot no 0,1 līdz 2% no kopējas PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtības. Salīdzinot PHDD/F un DL-PHB grupu savienojumu koncentrācijas, var redzēt, ka DL-PHB grupas savienojumu summārās koncentrācijas paraugos ir stipri augstākas par PHDD/F grupas savienojumu koncentrācijām.

DL-PHB grupas savienojumu relatīvi augsta TEF faktora dēļ ($TEF(2005)=0,1$), kā arī pateicoties relatīvi augstām koncentrācijām paraugos, *ne-orto* aizvietotais komponents PHB-126 veido vislielāko ieguldījumu gan PVO(2005)-PHB-TEK vērtībā (70 – 80%), gan kopējā PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtībā (20 – 35%). Šī komponenta koncentrācijas pārtikas produktos un augsta toksikoloģiska nozīmība padara PHB-126 par svarīgāko sastāvdaļu kopējā PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtībā, kas stipri ietekmē pārtikas produktu paraugu atbilstību ES likumdošanai.

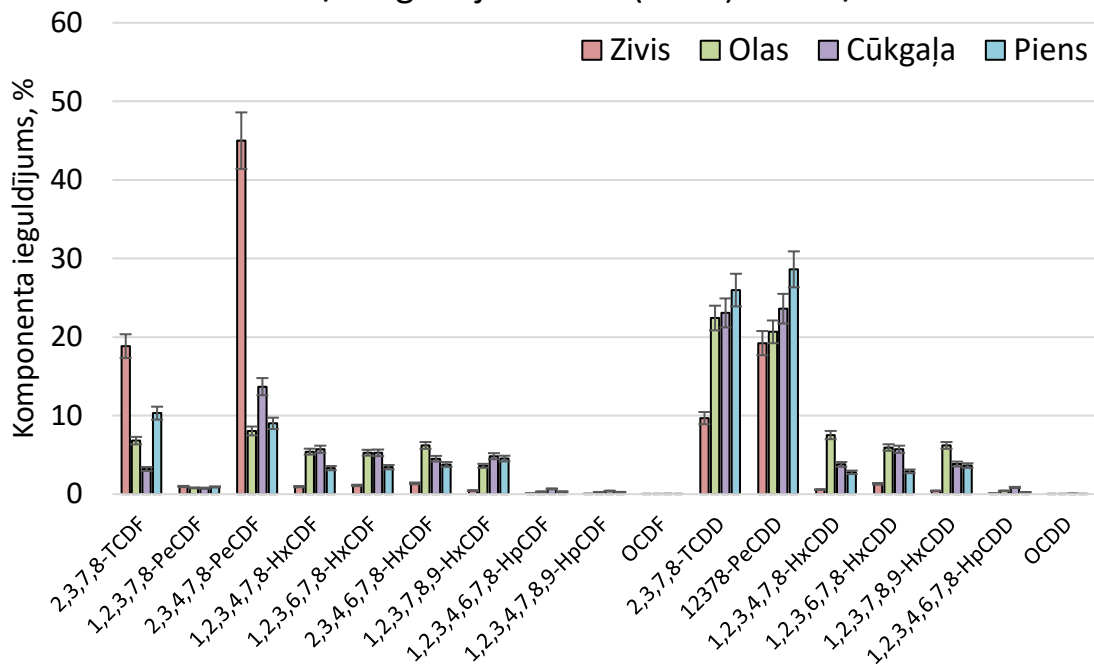
Ņemot vērā toksikoloģijas pētījumu rezultātus, 2,3,4,7,8-PeHDF un PHB-126 tiks aktualizētas TEF vērtības. Līdz ar TEF vērtību aktualizāciju, Eiropas Komisija veiks arī maksimāli pieļaujamo normu aktualizāciju vairākām pārtikas produktu grupām. Šajā gadījumā ir ļoti svarīgi izmantot aktuālo informāciju par PHDD/F un DL-PHB piesārņojumu pārtikas produktos Latvijas tirgū, lai aktualizējamo normu saskaņošana ES dalībvalstu līmenī ņem vērā arī iespējamus negatīvus efektus pārtikas produkcijas ražošanas nozarei.

Šajā projektā tika izveidoti modeļi četrām pārtikas produktu grupām (zivis, cūkgaļa, olas un piens), kur PVO-PHDD/F-TEK un PVO-PHDD/F-PHB-TEK aprēķinos tika piemēroti teorētiski aktualizētie TEF savienojumiem 2,3,4,7,8-PeHDF (no 0,3 līdz 1) un PHB-126 (no 0,1 līdz 0,01). Iegūtiem rezultātiem tika piemērotas trīs potenciālas maksimāli pieļaujamo normu iespējas: 1) esošā maksimāli pieļaujamā norma; 2) 75% no esošās maksimāli pieļaujamās normas; 3) 75% no esošās maksimāli pieļaujamās normas.

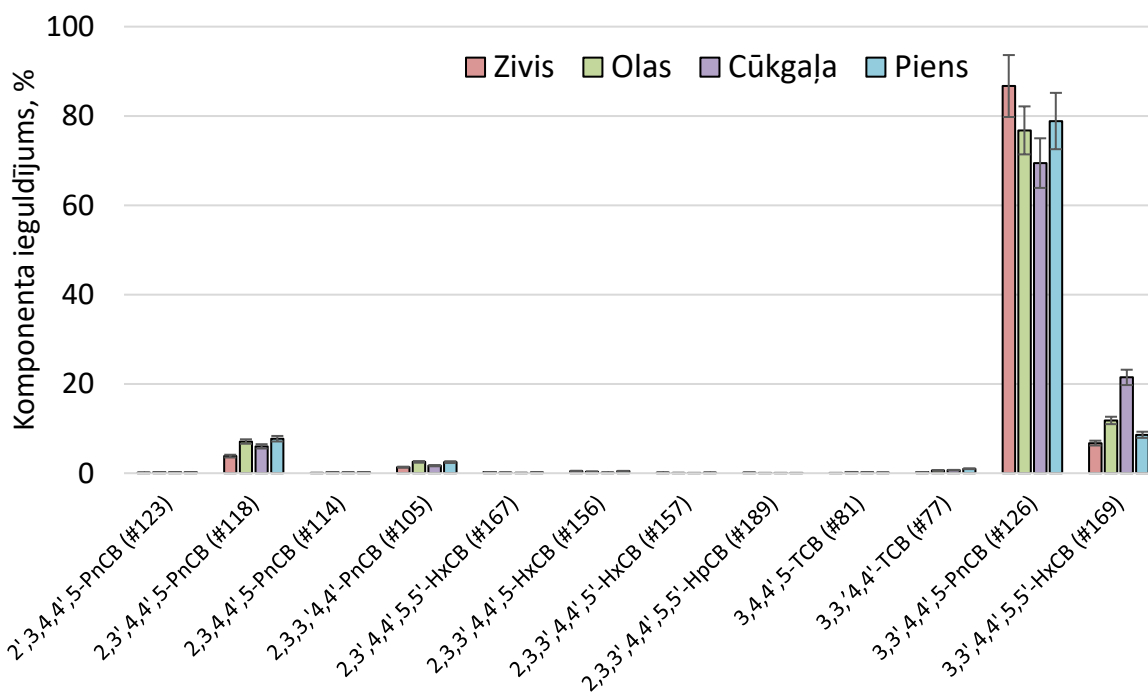
Modelēšanas rezultāti rāda, ka, gadījumā, ja 2,3,4,7,8-PeHDF savienojumam tiks aktualizēts TEF un normu samazināšana būs līdz 50% no esošās, deviņiem no 23 zivju paraugiem tiks pārsniegts PHDD/F-TEK maksimāli pieļaujamais līmenis. PHB-126 TEF aktualizācijas rezultātā no 0,1 līdz 0,01 DL-PHB toksiskuma ieguldījums tiks stipri samazināts. Gadījumā, ja abiem savienojumiem tiks aktualizēti TEF, un norma tiks samazināta līdz 50% no esošās, viens no 23 paraugiem pārsniegs PHDD/F-TEK maksimāli pieļaujamo PVO-PHDD/F-PHB-TEK līmeni, kā arī paraugi uzrādīs piesārņojuma fonu vidēji 60% no normas.

Olu paraugu grupai TEF aktualizācijas un normu samazināšanas gadījumā PVO-TEK līmeņu potenciālais pārsniegšanas risks ir minimāls. Piena grupai TEF aktualizācijas un normu samazināšanas efekts ir vairāk izteikts nekā olu grupai, jo no 7 paraugiem divi pāraugi potenciāli pārsniedz 50% no eksistējošās PVO-PHDD/F-TEK normas. No apskatītām pārtikas produktu grupām, cūkgaļai potenciālās TEF aktualizācijas un normu izmaiņas var radīt augstus likumdošanai neatbilstības riskus. Kā var redzēt no modeļa, gadījumā, ja 2,3,4,7,8-PeHDF un PHB-126 savienojumiem tiks aktualizētas TEF vērtības un normas tiks samazinātas līdz 50% no esošām, 4 no 8 paraugiem būs neatbilstoši augsts PHDD/F-TEK un PHDD/F-PHB-TEK saturs. Kopumā var secināt, ka pēc TEF aktualizācijas maksimāli pieļaujamās normas tiks stipri samazinātas, un pastāv risks, ka dažas pārtikas produktu grupas Latvijas tirgū var uzrādīt relatīvi augstu neatbilstību skaitu.

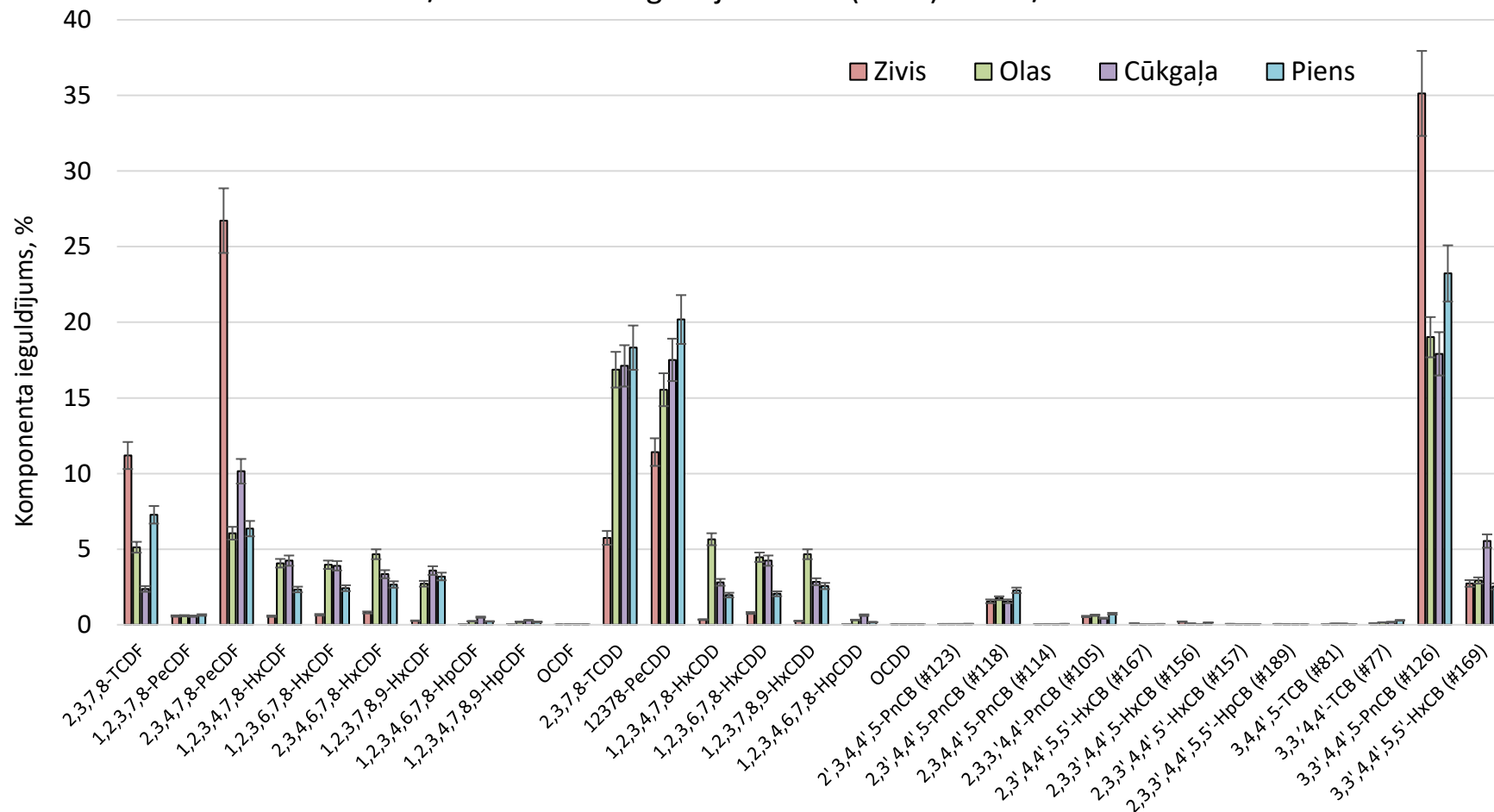
PHDD/F ieguldījums PVO(2005)-PHDD/F-TEK



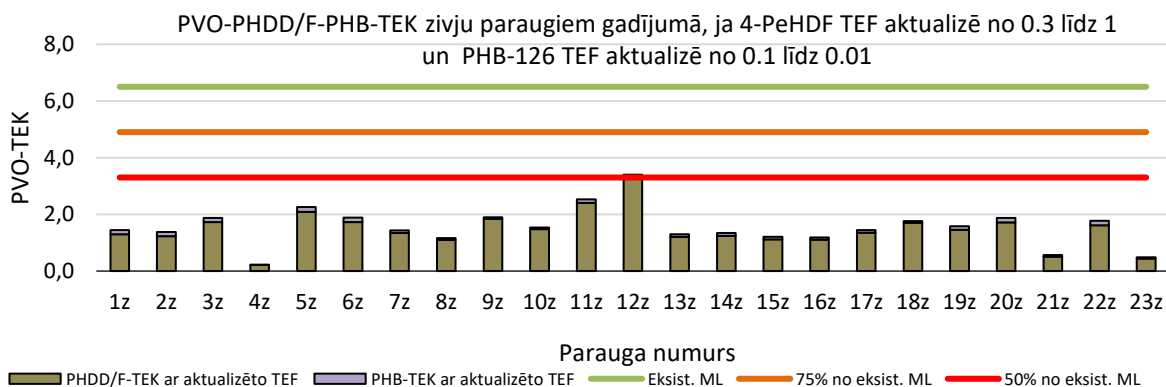
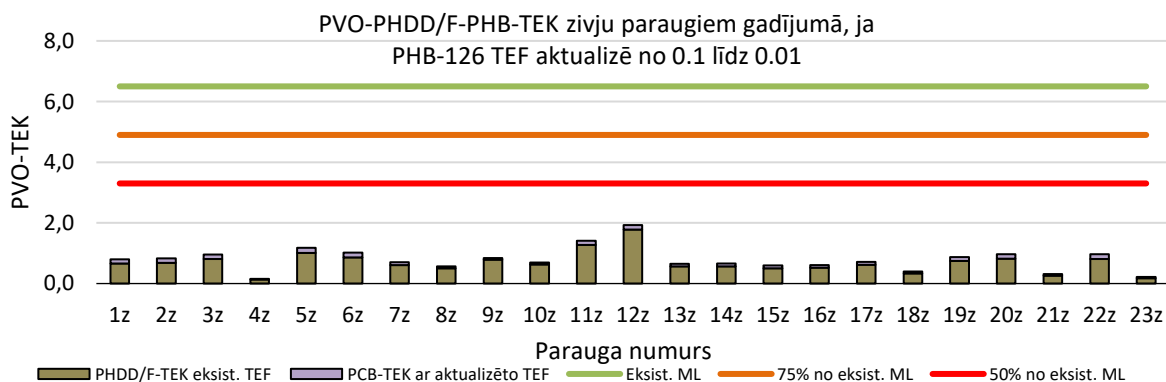
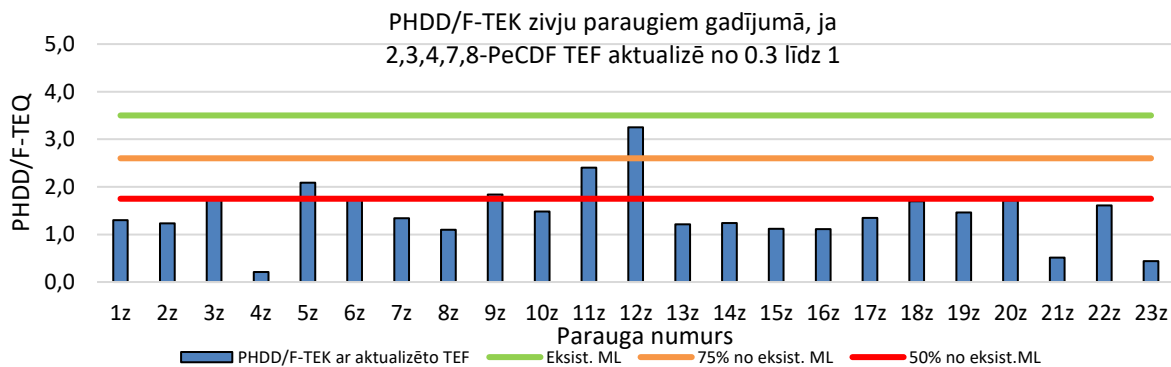
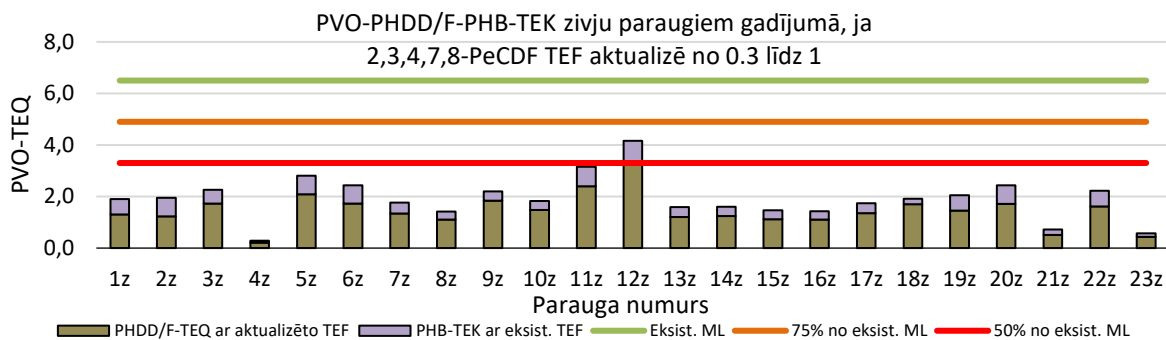
PHB komponentu ieguldījums PVO(2005)-PHB-TEK



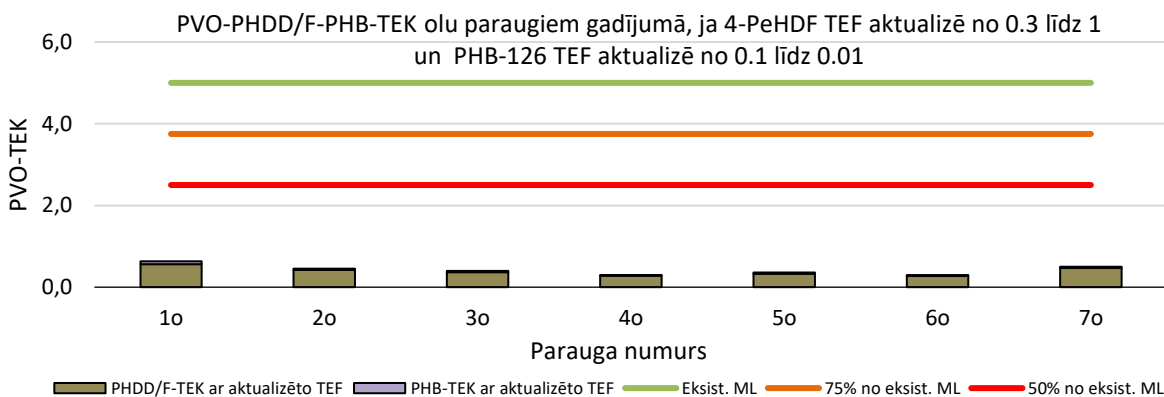
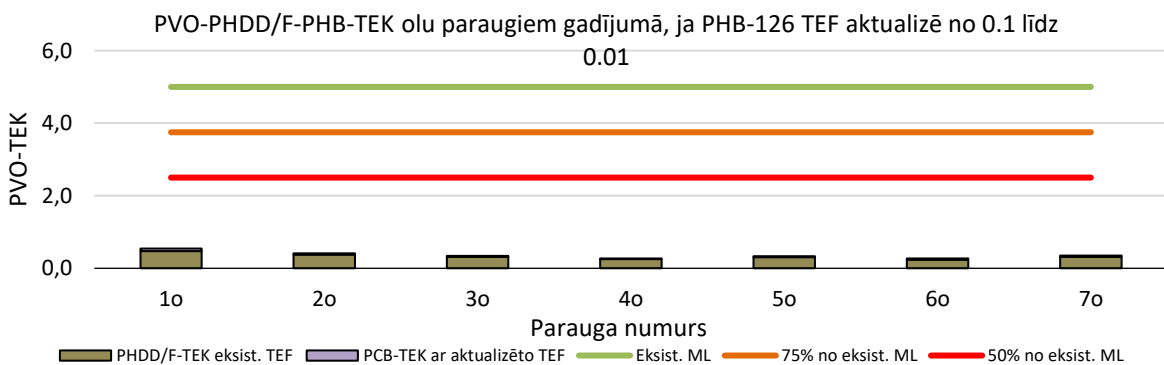
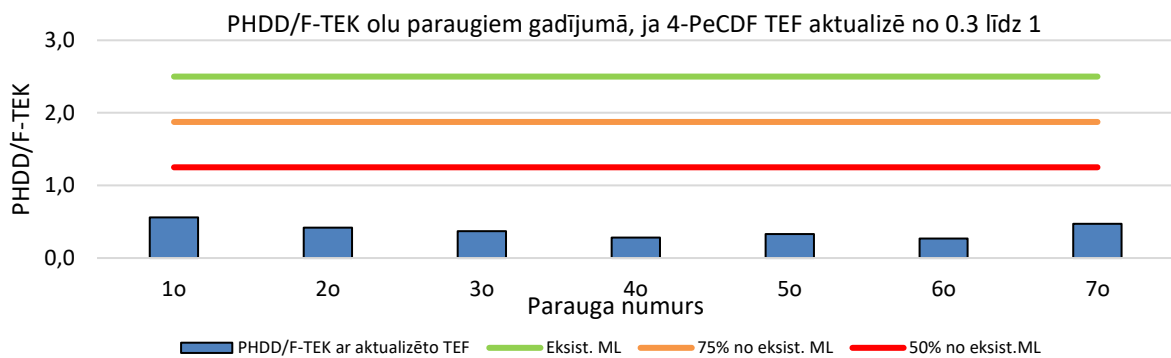
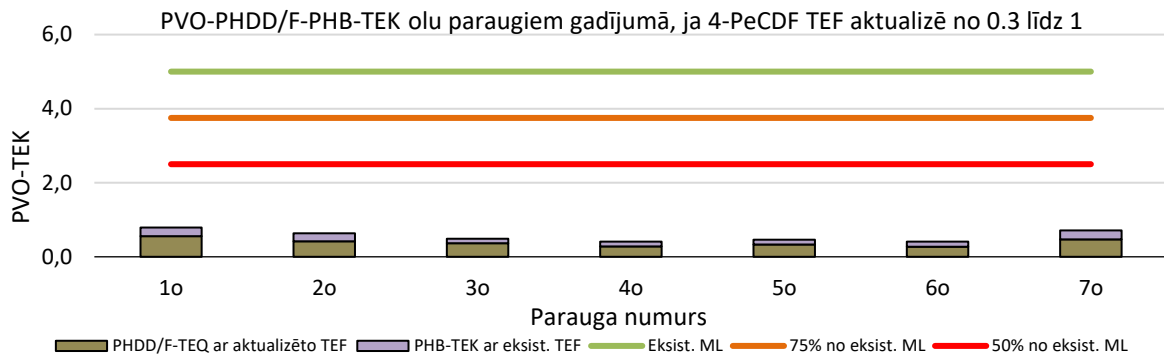
PHDD/F un DL-PHB ieguldījums PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK



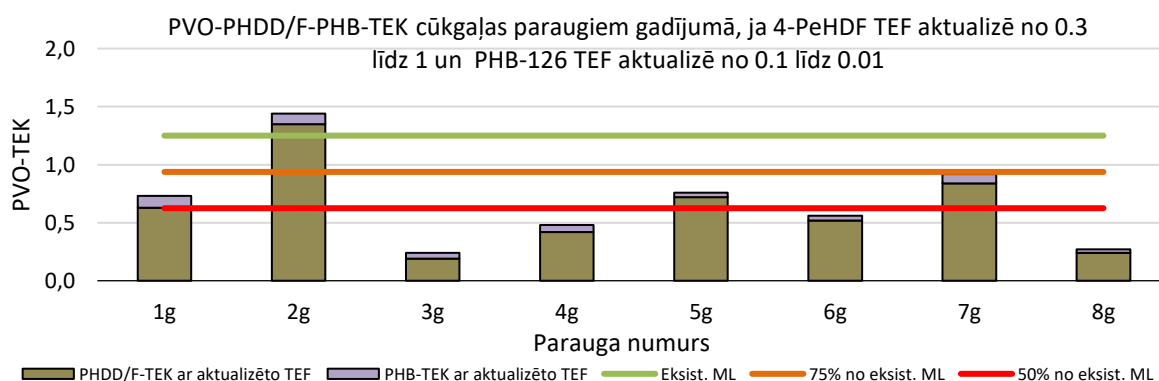
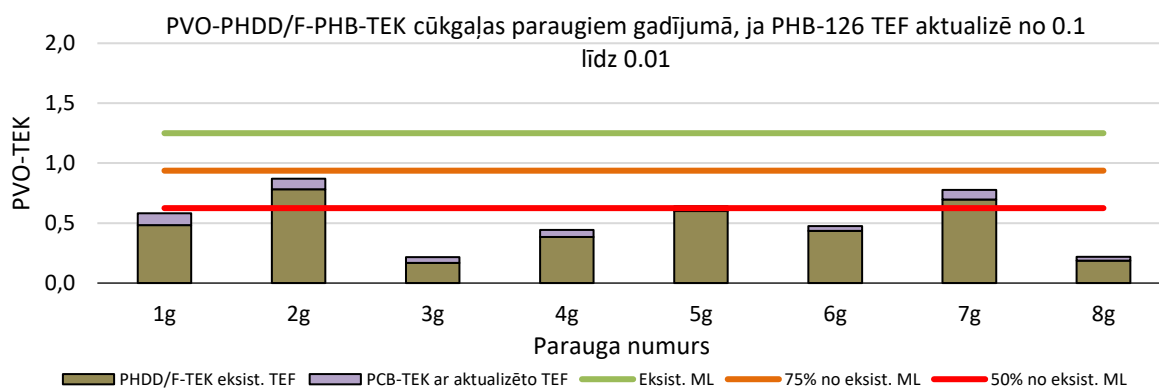
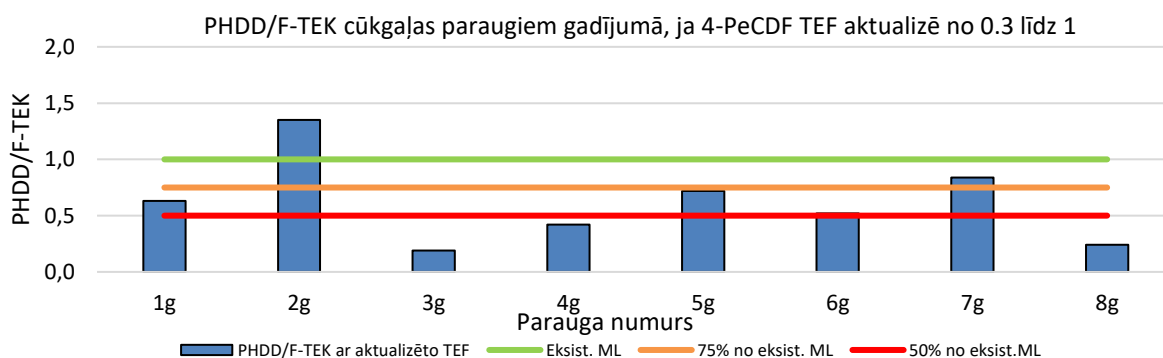
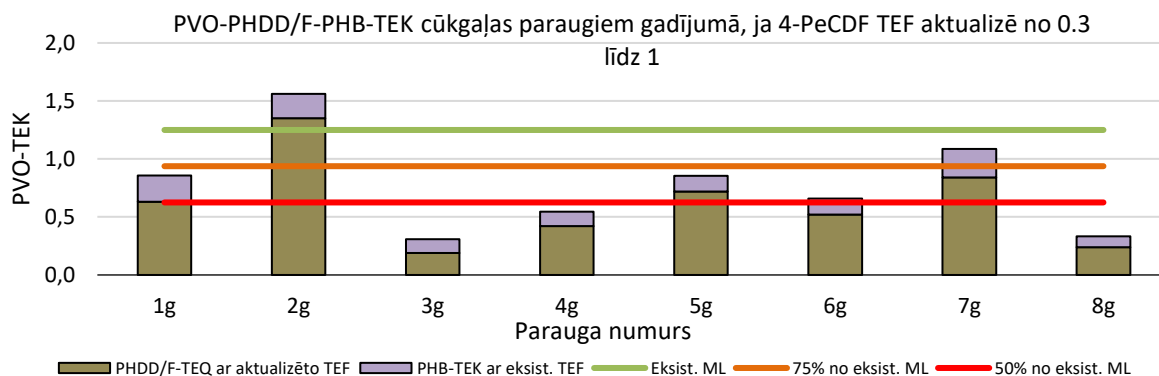
Individuālo PHDD/F un DL-PHB ieguldījums PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK, PVO(2005)-PHDD/F-TEK un PVO(2005)-PHB-TEK vērtībās pārtikas produktu paraugiem.



Zivju paraugu atbilstības likumdošanai modelis, gadījumā, ja 2,3,4,7,8-PeHDF TEF vērtība tiks aktualizēta līdz 1, savukārt PVO-PHDD/F-PHB-TEK ML vērtība tiek pieņemta: 1) bez izmaiņām; 2) tiks samazināta līdz 75% no esošā ML; 3) tiks samazināta līdz 50% no esošā ML.

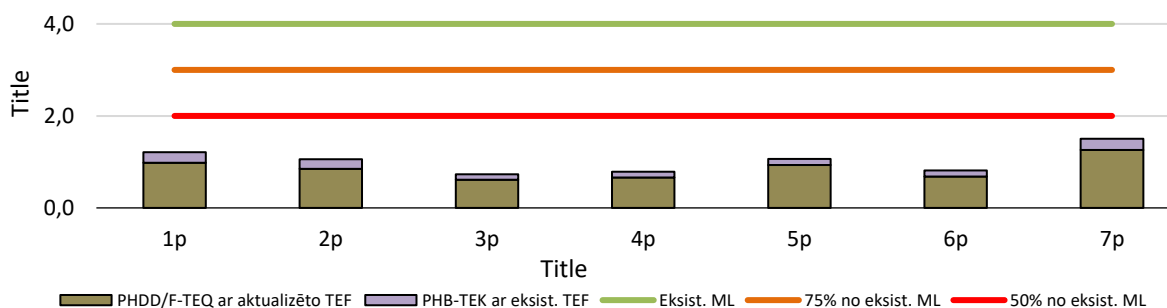


Olū paraugu atbilstības likumdošanai modelis, gadījumā, ja 2,3,4,7,8-PeHDF TEF vērtība tiks aktualizēta līdz 1, savukārt PVO-PHDD/F-PHB-TEK ML vērtība tiek pieņemta: 1) bez izmaiņām; 2) tiks samazināta līdz 75% no esošā ML; 3) tiks samazināta līdz 50% no esošā ML.

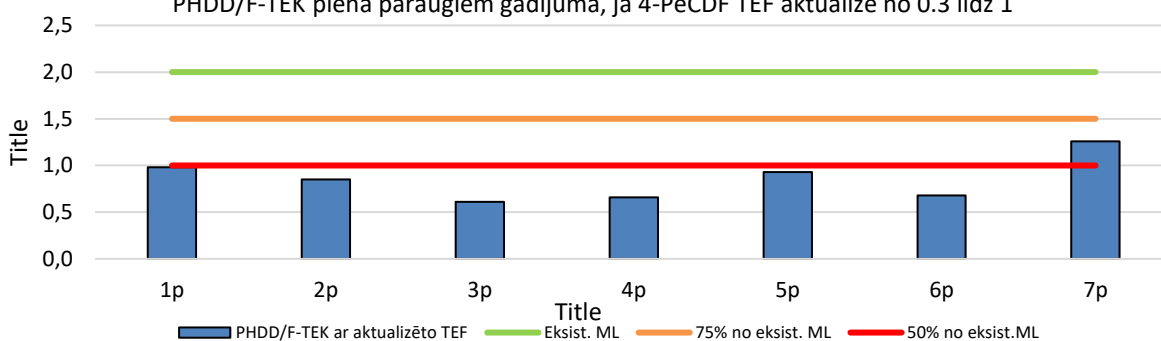


Cūkgaļas paraugu atbilstības likumdošanai modelis, gadījumā, ja 2,3,4,7,8-PeHDF TEF vērtība tiks aktualizēta līdz 1, savukārt PVO-PHDD/F-PHB-TEK ML vērtība tiek pieņemta: 1) bez izmaiņām; 2) tiks samazināta līdz 75% no esošā ML; 3) tiks samazināta līdz 50% no esošā ML.

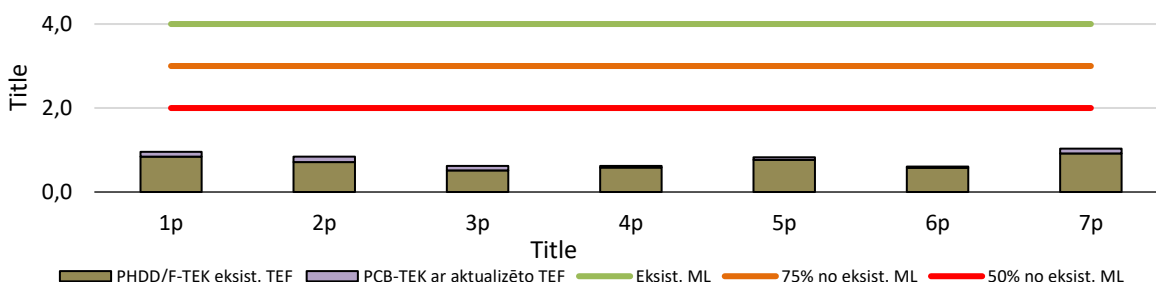
PVO-PHDD/F-PHB-TEK piena paraugiem gadījumā, ja 4-PeCDF TEF aktualizē no 0.3 līdz 1



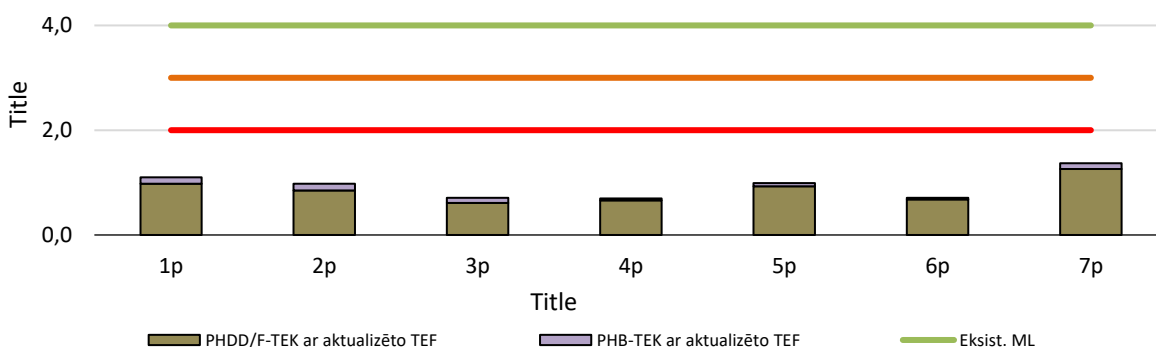
PHDD/F-TEK piena paraugiem gadījumā, ja 4-PeCDF TEF aktualizē no 0.3 līdz 1



PVO-PHDD/F-PHB-TEK piena paraugiem gadījumā, ja PHB-126 TEF aktualizē no 0.1 līdz 0.01



PVO-PHDD/F-PHB-TEK piena paraugiem gadījumā, ja 4-PeHDF TEF aktualizē no 0.3 līdz 1 un PHB-126 TEF aktualizē no 0.1 līdz 0.01



Piena paraugu atbilstības likumdošanai modelis, gadījumā, ja 2,3,4,7,8-PeHDF TEF vērtība tiks aktualizēta līdz 1, savukārt PVO-PHDD/F-PHB-TEK ML vērtība tiek pieņemta: 1) bez izmaiņām; 2) tiks samazināta līdz 75% no esošā ML; 3) tiks samazināta līdz 50% no esošā ML.

11. Secinājumi

Pētījuma rezultāti parāda, ka neviens no pārtikas produktu paraugiem nepārsniedza esošās PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK maksimāli pieļaujamās normas. Vidējais PVO(2005)-PHDD/F-PHB-TEK piesārņojums pārtikas produktu grupām bija sekojošs:

- zivis – no 0,21 līdz 2,70 pg/g parauga (vidēji 1,15 pg/g parauga),
- olas – no 0,30 līdz 0,72 pg/g tauku (vidēji 0,43 pg/g tauku),
- cūkgaļa – no 0,28 līdz 0,99 pg/g tauku (vidēji 0,63 pg/g tauku),
- piens – no 0,63 līdz 1,30 pg/g tauku (vidēji 1,00 pg/g tauku),

kas savukārt ir ~ 20%, ~ 10%, ~ 50% un ~ 25% no Komisijas Regulas (ES) Nr. 2023/915 PHDD/F un DL-PHB normām, respektīvi. Zivju paraugi rāda augstāku ar dioksīniem līdzīgo savienojumu piesārņojumu, salīdzinot ar citām pārtikas produktu grupām.

Apkopojot PHDD/F un DL-PHB komponentu profilus un izvērtējot individuālo savienojumu ietekmi uz PVO(2005)-TEK vērtībām, var redzēt, ka lielāko ieguldījumu PVO(2005)-TEK vērtībās nodrošina sekojošie savienojumi: 2,3,4,7,8-PeHDF, 2,3,7,8-THDF, 1,2,3,7,8-PeHDD, 2,3,7,8-THDD un PHB-126. PHB-126 veido vislielāko ieguldījumu gan PVO(2005)-PHB-TEK vērtībā (vidēji 70 – 80%), gan kopējā PVO(2005)-PHDD-PHB-TEK vērtībā (vidēji 20 – 35%).

Iegūtie dati tika apstrādāti un apkopoti izmantojot “XML data collection framework” formātu un sagatavoti iesniegšanai Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestādē (EFSA).

Izvērtējot modelēšanas rezultātus var secināt, ka TEF aktualizācijas gadījumā un maksimāli pieļaujamās normas samazināšanas gadījumā, pastāv risks, ka dažās pārtikas produktu grupās (piem., cūkgaļa) Latvijas tirgū var būt liels neatbilstošu paraugu skaits. Zemāk var redzēt modelēto neatbilstību daļu dažādām produktu grupām TEF un maksimāli pieļaujamo normu aktualizācijas gadījumā.

TEF aktualizācija	Maksimāli pieļaujamās normas aktualizācija	Pārtikas produktu grupa			
		Piens	Cūkgaļa	Olas	Zivis
PVO-PHDD/F-PHB-TEK pārsniegšana, ja 2,3,4,7,8-PeCDF TEF aktualizē no 0,3 līdz 1	Bez izmaiņām	0%	13%	0%	0%
	75% no eksistējošas normas	0%	25%	0%	0%
	50% no eksistējošas normas	0%	63%	0%	4%

PVO-PHDD/F-TEK pārsniegšana, ja 2,3,4,7,8- PeCDF TEF aktualizē no 0,3 līdz 1	Bez izmaiņām	0%	13%	0%	0%
	75% no eksistējošas normas	0%	25%	0%	4%
	50% no eksistējošas normas	14%	63%	0%	17%
PVO-PHDD/F-PHB-TEK pārsniegšana, ja PHB-126 TEF aktualizē no 0,1 līdz 0,01	Bez izmaiņām	0%	0%	0%	0%
	75% no eksistējošas normas	0%	0%	0%	0%
	50% no eksistējošas normas	0%	38%	0%	0%
PVO-PHDD/F-PHB-TEK pārsniegšana, ja 2,3,4,7,8- PeCDF TEF aktualizē no 0,3 līdz 1 un PHB-126 TEF aktualizē no 0,1 līdz 0,01	Bez izmaiņām	0%	13%	0%	0%
	75% no eksistējošas normas	0%	25%	0%	0%
	50% no eksistējošas normas	0%	5%	0%	4%

No modelēšanas rezultātiem var secināt, ka nepieciešams formulēt skaidru pozīciju diskusijām ar Eiropas Komisiju maksimāli pieļaujamo normu aktualizācijas procesā, it īpaši to samazināšanu, kas ļaus atbalstīt Latvijas pārtikas produkcijas ražotāju un veicinās konsensa panākšanu.